

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-261310

(43)Date of publication of application : 13.09.2002

---

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

C01G 23/053

H01M 14/00

---

(21)Application number : 2001-058403

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 02.03.2001

(72)Inventor : TSUKAHARA JIRO

---

**(54) MANUFACTURING METHOD FOR TITANIUM OXIDE FINE PARTICLES,  
PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOCELL**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method of titanium oxide fine particles which are suitable for a photoelectric conversion element and to provide a dye sensitized photoelectric conversion element of superior conversion efficiency and a photocell.

**SOLUTION:** This manufacturing method of the titanium oxide fine particles is provided with the process of heating titanium oxide sol which is in the presence of a specified urea compound, and the method is used for the photoelectric conversion element and the photocell.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

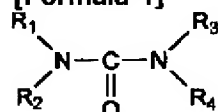
**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A manufacturing method of titanium oxide particles having the process of heating titanium oxide sol or a titanium oxide precursor under an existence of a urea compound expressed with a following general formula (1).

[Formula 1]



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> express a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, a primary amino, an alkylamino group, or a dialkylamino group independently respectively among a formula. However, it may combine with each other and R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> may form the ring.

[Claim 2] A manufacturing method of the titanium oxide particle according to claim 1, wherein both R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> in a general formula (1) are hydrogen atoms.

[Claim 3] A manufacturing method of the titanium oxide particle according to claim 1 or 2, wherein a molecular weight of a urea compound is 200 or less.

[Claim 4] A manufacturing method of the titanium oxide particle according to any one of claims 1 to 3, wherein a urea compound is water solubility.

[Claim 5] A manufacturing method of the titanium oxide particle according to any one of claims 1 to 4, wherein a process to heat is performed at temperature of 150 °C - 300 °C using a pressure vessel.

[Claim 6] An optoelectric transducer which is an optoelectric transducer which has at least a layer and a conductive substrate of a semiconductor corpuscle film to which coloring matter stuck, and is characterized by using for a layer of this semiconductor corpuscle film titanium oxide particles manufactured by one method of claims 1-5.

[Claim 7] The optoelectric transducer according to claim 6, wherein a titanium oxide particle with a mean particle diameter of 100-400 nm is used together by layer of a semiconductor corpuscle film.

[Claim 8] An optoelectric transducer given in either of claim 6 or 7, wherein ruthenium complex coloring matter is used as coloring matter.

[Claim 9] A photoelectric cell using the light-transforming element according to any one of claims 6 to 8.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Field of the Invention]**This invention relates to the manufacturing method of titanium oxide particles preferably used for the optoelectric transducer using the semiconductor particulate by which sensitization was carried out with coloring matter in detail about the manufacturing method of titanium oxide particles. Furthermore, this invention relates to the optoelectric transducer and photoelectric cell using the titanium oxide particles obtained with the above-mentioned manufacturing method.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]**The optoelectric transducer is used for various kinds of photosensors, the copying machine, and the optical power plant. Various methods, such as what used metal, a thing using a semiconductor, a thing using an organic color or coloring matter, or a thing that combined these, are put in practical use by the optoelectric transducer.

**[0003]**A U.S. Pat. No. 4927721 item, said 4684537 No., said 5084365 No., Each specification of said 5350644 No., said 5463057 No., said 5525440 No., and the international publication WO 98/No. 50393, and JP,7-249790,A, The material and production technology for manufacturing the optoelectric transducer (it abbreviates to a dye sensitizing optoelectric transducer henceforth) using the semiconductor particulate by which sensitization was carried out to each gazette of Patent Publication Heisei No. 504521 [ ten to ] with coloring matter, or this are indicated. Since the advantage of this method can use titanium oxide particles, it is at the point that a cheap optoelectric transducer can be provided. A sol-gel method is usually preferably used for manufacture of titanium oxide particles. a sol-gel method is a particle synthetic method widely learned in the field concerned, for example, is indicated in detail to chemistry OBU MATERIARUZU of burn sides, the 10th volume, No. 9, 2419-2425 pages, etc. As an example which applied the titanium oxide particles manufactured with the sol-gel method to the dye sensitizing optoelectric transducer, the journal OBU American ceramic society which BARUBE and others reported, the 80th volume, No. 12, and 3157-3171 pages (1997) are mentioned. However, such an optoelectric transducer always had high conversion efficiency about no created elements, and still much more improvement in conversion efficiency was desired.

**[0004]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]**There is the purpose of this invention in providing the manufacturing method of the outstanding titanium oxide particles whose conversion efficiency of this element improves, when it uses for a dye sensitizing optoelectric transducer. Other purposes of this invention are to provide the photoelectric cell using the dye sensitizing optoelectric transducer and it whose conversion efficiency improved using these titanium oxide particles.

**[0005]**

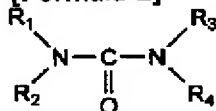
**[Means for Solving the Problem]**According to this invention, a manufacturing method, an optoelectric transducer, and a photoelectric cell of titanium oxide particles of the following composition are provided, and the purpose of describing this invention above is attained.

1. Manufacturing method of titanium oxide particles having process of heating titanium oxide sol

or titanium oxide precursor under existence of urea compound expressed with following general formula (1).

[0006]

[Formula 2]



[0007]  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , and  $R_4$  express a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, a primary amino, an alkylamino group, or a dialkylamino group independently respectively among a formula. However, it may combine with each other and  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , and  $R_4$  may form the ring.

2. Manufacturing method of titanium oxide particles given in the above 2, wherein both  $R_3$  and  $R_4$  in a general formula (1) are hydrogen atoms.

3. Manufacturing method of titanium oxide particles given in the above 1 or 2, wherein molecular weight of urea compound is 200 or less.

4. Manufacturing method of titanium oxide particles given in either of the above 1-3, wherein urea compound is water solubility.

5. Manufacturing method of titanium oxide particles given in either of the above 1-4, wherein process to heat is performed at temperature of 150 °C - 300 °C using pressure vessel.

6. Manufacturing method of titanium oxide particles given in either of the above 1-5, wherein titanium oxide sol is obtained by hydrolyzing titanium oxide precursor or its complex.

7. Manufacturing method of titanium oxide particles given in the above 6, wherein titanium oxide precursor is compound chosen from halogenation titanium and alt.titanate.

8. Optoelectric transducer which is optoelectric transducer which has at least layer and conductive substrate of semiconductor corpuscle film to which coloring matter stuck, and is characterized by using for layer of this semiconductor corpuscle film titanium oxide particles manufactured by one method of the above 1-7.

9. Optoelectric transducer given in the above 8, wherein mean particle diameter of titanium oxide particles is 5-50 nm.

10. An optoelectric transducer given in the above 9, wherein a titanium oxide particle with a mean particle diameter of 100-400 nm is used together by layer of a semiconductor corpuscle film.

11. An optoelectric transducer given in either of the above 8-10, wherein ruthenium complex coloring matter is used as coloring matter.

12. A photoelectric cell using an optoelectric transducer given in either of the above 8-11.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, an embodiment of the invention is explained in full detail.

[1] The manufacturing method of titanium oxide in manufacturing method this invention of titanium oxide particles is a method of being fundamentally based on a sol-gel method. A sol-gel method includes each process of hydrolysis of a titanium oxide precursor, heat-treatment in a pressure vessel, and post-processing. This invention adds the urea compound expressed with the above-mentioned general formula (1) in the above-mentioned hydrolysis process or the heat-treatment process in a pressure vessel.

[0009] In a general formula (1),  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , and  $R_4$ , respectively -- independently -- a hydrogen atom; alkyl group -- desirable -- the alkyl group of the carbon numbers 1-6. for example; alkenyl groups, such as methyl, ethyl, propyl, and butyl, -- desirable -- the alkenyl group of the carbon numbers 2-6. for example; aryl groups, such as vinyl and allyl, -- desirable -- the aryl group of the carbon numbers 6-10. for example; primary-amino; such as phenyl, -- an alkylamino group -- desirable -- the alkylamino group of the carbon numbers 1-6. for example; such as methylamino and ethylamino, or a dialkylamino group --; such as the dialkylamino group of the carbon numbers 2-6, for example, dimethylamino, and diethylamino, is expressed

preferably. Each may connect R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub>, and they may form five to 6 membered-ring.

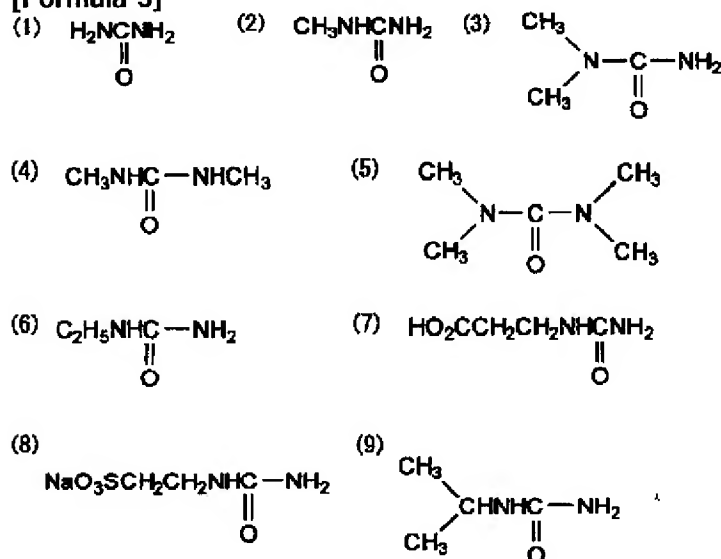
These bases may have a substituent further.

[0010]as the example of a substituent -- a halogen atom and an alkyl group (a cycloalkyl group.) a bicyclo alkyl group is included -- an alkenyl group (a cycloalkenyl group.) The alkynyl group, aryl group, heterocycle group containing a bicyclo alkenyl group, A cyano group, hydroxyl, a nitro group, a carboxyl group, an alkoxy group, An aryloxy group, a silyloxy group, a heterocycle oxy group, an acyloxy group, A carbamoyloxy group, alkoxy carbonyloxy group, aryloxy carbonyloxy, An amino group (an anilino group is included), the acylamino group, an aminocarbonyl amino group, An alkoxy carbonylamino group, an aryloxy carbonylamino group, A sulfamoylamino group, alkyl, and an aryl sulfonylamino group, A sulfhydryl group, an alkylthio group, an arylthio group, a heterocycle thio group, A sulfamoyl group, a sulfonic group, alkyl, and an aryl sulfinyl group, Alkyl and an aryl sulfonyl group, an acyl group, an aryloxy carbonyl group, An alkoxy carbonyl group, a carbamoyl group, aryl and heterocycle azo, an imido group, a phosphino group, a phosphinyl group, a phosphinyl oxy group, a phosphinyl amino group, and a silyl group are mentioned as an example.

[0011]The urea compound expressed with a general formula (1) is wanted to be water solubility. For this reason, as for the molecular weight of a urea compound, 200 or less are preferred. It is preferred that both R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are also a hydrogen atom. [ in / in an end / an unreplaced thing (1), i.e., a general formula, ] It is preferred similarly to have the substituents (for example, a carboxyl group and its salt, a sulfonic group and its salt, hydroxyl, an amino group, etc.) for rising. The range of 0.1g or more of the desirable solubility to the water of a urea compound is 1g or more preferably to the water 100g. Although the desirable example of a urea compound expressed with a general formula (1) below is shown, this invention is not limited to these.

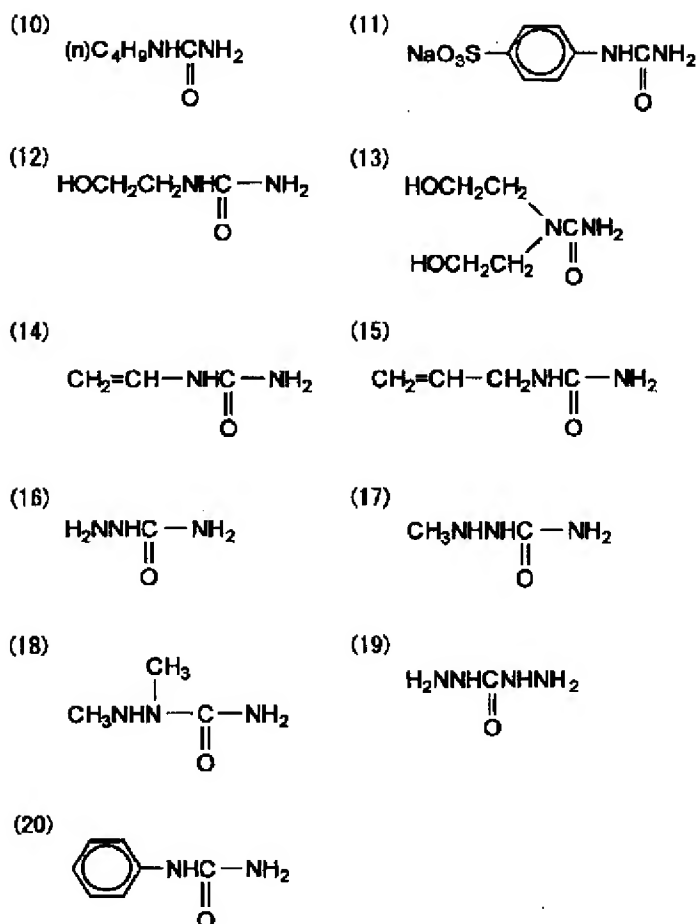
[0012]

[Formula 3]



[0013]

[Formula 4]



[0014] In this invention, the urea compound should just exist in the heating process, and any of a hydrolysis process and the heating process in the inside of a pressure vessel may be sufficient as the addition stage of a urea compound. In any case, it is 0.1-20g preferably to the water 100g in reaction mixture, and the additions of a urea compound are 1-10g more preferably.

[0015] Next, the manufacturing method of titanium oxide particles is explained in detail.

[Hydrolysis of a titanium oxide precursor] A titanium oxide precursor is what produces titanium oxide by hydrolysis. For example, halogenation titanium (titanium trichloride, titanium tetrachloride, etc.), alt.titanate (alt.titanic acid methyl, alt.titanic acid ethyl, alt.titanic acid isopropyl, alt.titanic acid butyl, etc.), etc. are mentioned. Among these, alt.titanate is preferred. these precursors precede hydrolysis -- various kinds of ligands (for example, an acetylacetone.) Aminoethanol, diethanolamine, triethanolamine, ethylenediamine, It may mix with other amine, pyridinecarboxylic acid, tartaric acid, oxalic acid, lactic acid, glycolic acid, other hydroxycarboxylic acid, etc., the complex of a precursor may be formed, and this complex may be used for hydrolysis.

[0016] The above-mentioned precursor or its complex is heated underwater, and is hydrolyzed. Temperature of heating is usually 40 ° - 100 °, and is 60 ° - 90 ° preferably. Cooking time is usually 1 to 20 hours, and is 2 to 10 hours preferably. In the case of hydrolysis, an additive agent for promoting or inhibiting a reaction may be added. As an example of such an additive agent, acetic acid, sulfuric acid, nitric acid, ammonia, tetra alkylammonium hydroxide, the above-mentioned ligand, etc. are mentioned. By this process, a sol-like titanium oxide ultrafine particle dispersed matter is usually obtained.

[0017] [Heat-treatment in a pressure vessel] Titanium oxide sol obtained by said hydrolysis process is moved to pressure vessels (for example, autoclave made from titanium, autoclave made from stainless steel, etc.), and 100 ° - 400 ° are preferably heated at 150 ° - 300 °. As for autoclave, it is preferred that an agitating device is attached. Cooking time is 1 to 60

hours, and is 5 to 30 hours preferably. A dispersed matter of titanium oxide is obtained by this process. Particle diameter of titanium oxide changes with cooking temperature, cooking time, a kind of additive agent, and quantity, and is usually 5-50 nm as mean particle diameter. If a dispersed matter settles, it is common that titanium oxide sediments.

[0018] It is indispensable that a urea compound expressed with said general formula (1) exists in this heat-treatment process in this invention. By existence of a urea compound, a titanium oxide ultrafine particle of the shape of sol generated by the above-mentioned hydrolysis process grows up to be porous titanium oxide particles. When titanium oxide particles are porous, if this is used for an optoelectric transducer, a coloring matter holding amount will increase and a photoelectric transfer characteristic will improve. From such a viewpoint, as for abundance in a heating process of a urea compound, it is preferred that they are 0.1-20g to the water 100g as well as said addition, and it is 1-10g more preferably.

[0019] [Post-processing] Post-processing condenses or replaces [ solvent ] a titanium oxide dispersed matter obtained by a heating process. According to the purpose of use, a water dispersion, a moisture powder paste, organic solvent dispersion liquid, or an organic solvent distribution paste is prepared eventually in the end of dried powder. Methods of concentration include a method by a decantation which follows settlement or centrifugal separation, the decompression distilling-off method of water, etc. A method of solvent substitution has centrifugal separation, a decantation, and a common method of repeating solvent addition. as the thickener for obtaining a paste -- various kinds of polymer (for example, a polystyrene sulfonate salt.) Polysaccharide, gelatin, and various kinds of low molecule thickeners (citronellol, Nellore, a terpeneol, etc.), such as polyacrylic acid and its salt, polyethylene oxide, polypropylene oxide, and polyacrylamide, are preferred. 1 to 40% of a content of titanium oxide in a water dispersion, a moisture powder paste, organic solvent dispersion liquid, and an organic solvent distribution paste is desirable, and is more desirable. [ 10 to 30% of ]

[0020] [2] An optoelectric transducer which is a use of titanium oxide manufactured by a method of an optoelectric transducer, next this invention is explained in detail. An optoelectric transducer of this invention has at least a layer and a conductive substrate of a semiconductor corpuscle film to which coloring matter stuck, An optoelectric transducer of this invention, wherein titanium oxide particles manufactured by a method of above-mentioned this invention are used for a layer of this semiconductor corpuscle film, As preferably shown in drawing 1, it laminates in order of the conductive layer 10, the under coat 60, the photosensitive layer 20, the charge transport layer 30, and the counter electrode conductive layer 40, and this photosensitive layer 20 consists of the charge transporting materials 23 which permeated an opening between the titanium oxide particle 21 by which sensitization was carried out with the coloring matter 22, and this titanium oxide particle 21. Here, the photosensitive layer 20 is equivalent to a layer (henceforth a "semiconductor particle layer") of a semiconductor corpuscle film, and all of the titanium oxide particles 21 or titanium oxide particles which were manufactured by a method of this invention in part are used. The charge transporting material 23 consists of the same ingredient as material used for the charge transport layer 30. In order to give intensity to an optoelectric transducer, the substrate 50 may be formed as a ground of the conductive layer 10 and/or the counter electrode conductive layer 40. In this invention, a layer which consists a layer which consists of the conductive layer 10 and the substrate 50 which it is arbitrary and is formed of a "conductive substrate", the counter electrode conductive layer 40, and the substrate 50 it is arbitrary and is formed is called a "counter electrode" below. In this invention, the photosensitive layer 20 comprises several layers from which light scattering nature differs. The conductive layer 10 in drawing 1, the counter electrode conductive layer 40, and the substrate 50 may be the transparent conductive layer 10a, the transparent counter electrode conductive layer 40a, and the transparent substrate 50a, respectively. It is the photoelectric cell which was made in order to connect this optoelectric transducer to external load and to do electric work (power generation), and it is the photosensor which was made for the purpose of sensing of optical information. A case where call a photoelectrochemical cell especially a case where the charge transporting material 23 mainly consists of ion transport material among photoelectric cells, and power generation by

sunlight is made into a key objective is called a solar cell.

[0021](A) A conductive substrate consists of a monolayer of (1) conductive layer or (2) conductive layers, and two-layer [ of a substrate ]. If a conductive layer that intensity and sealing performance are fully maintained is used, a substrate is not necessarily required.

[0022]In the case of (1), what sufficient intensity is obtained like metal as a conductive layer, and has conductivity is used.

[0023]In the case of (2), a substrate which has a conductive layer which contains a conducting agent in the photosensitive layer side can be used. As a desirable conducting agent, metal, carbon (for example, platinum, gold, silver, copper, aluminum, rhodium, indium, etc.), or conductive metallic oxide (what doped fluoride to an indium tin multiple oxide and tin oxide) is mentioned. As for thickness of a conductive layer, about 0.02-10 micrometers is preferred.

[0024]A conductive substrate is so good that surface resistance is low. The range of desirable surface resistance is below 100ohms / \*\*, and is below 40ohms / \*\* still more preferably. Although there is no restriction in particular in a minimum of surface resistance, they are usually 0.1ohm / \*\* grade.

[0025]As for a conductive substrate, when irradiating with light from the conductive substrate side, it is preferred that it is substantially transparent. That it is transparent means substantially that transmissivity of light is not less than 10%, it is preferred that it is not less than 50%, and especially not less than 70% is preferred.

[0026]What formed a transparent conductive layer which consists of conductive metallic oxide in the surface of transparent substrates, such as glass or a plastic, by spreading or vacuum evaporation as a transparent conductive base material is preferred. Electrically conductive glass which deposited a conductive layer which consists of diacid-ized tin which doped fluoride especially on a transparent substrate made with a soda lime float glass of low cost is preferred. In order to consider it as a flexible optoelectric transducer or a solar cell by low cost, it is good to use for a transparent polymer film what provided a conductive layer. As a material of a transparent polymer film, a tetraacetyl cellulose (TAC), Polyethylene terephthalate (PET), polyethylenenaphthalate (PEN), Syndiotactic poly sterene (SPS), a polyphenylene sulfide (PPS), There are polycarbonate (PC), polyarylate (PAr), polysulfone (PSF), polyester sulfone (PES), polyether imide (PEI), cyclic polyolefin, bromine-ized phenoxy, etc. As for coverage of conductive metallic oxide, in order to secure sufficient transparency, it is preferred to consider it as per [ 0.01-100g ] base material 1m<sup>2</sup> of glass or a plastic.

[0027]It is preferred to use a metal lead in order to lower resistance of a transparent conductive base material. Construction material of a metal lead has preferred metal, such as aluminum, copper, silver, gold, platinum, and nickel, and is preferred. [ of especially aluminum and silver ] As for a metal lead, it is preferred to install in a transparent substrate by vacuum evaporation, sputtering, etc., and to provide on it tin oxide which doped fluoride, or a transparent conductive layer which consists of ITO films. After providing a transparent conductive layer in a transparent substrate, it is also preferred to install a metal lead on a transparent conductive layer. A fall of incident light quantity by metal lead installation may be 1 to 5% more preferably less than 10%.

[0028](B) In photosensitive layer this invention, a semiconductor particle layer before coloring matter adsorption is called semiconductor particle layer, and a semiconductor particle layer after coloring matter adsorption is called photosensitive layer. In a light-transforming element of this invention, all of titanium oxide particles or titanium oxide particles which were manufactured by a method of this invention in part which constitute a semiconductor particle layer are used.

(1) In a photosensitive layer photosensitive layer, titanium oxide particles act as what is called a photo conductor, absorb light, perform charge separation, and produce an electron and an electron hole. In a semiconductor particulate by which dye sensitizing was carried out, generating of optical absorption, an electron by this, and an electron hole takes place mainly in coloring matter, and titanium oxide particles receive this electron and bear a role to transmit. Titanium oxide is an n-type semiconductor which gives anode current by a conductor electron



serving as a carrier under optical pumping.

[0029]According to this invention persons examination, when titanium oxide particles (mean particle diameter of 5-50 nm) and a titanium oxide particle (large drop child) with a particle diameter of 100-400 nm which were manufactured by a method of this invention were mixed and used, it became clear that conversion efficiency is high. Therefore, as for titanium oxide to be used, it is preferred that it is such composition. 30 to 95% of a ratio to the whole titanium oxide particle of titanium oxide particles manufactured by a method of this invention is desirable, and is more desirable. [ 60 to 90% of ]

[0030](2) In order to apply a semiconductor particle layer semiconductor particulate (titanium oxide particle) on a conductive substrate, a wet film production method is comparatively advantageous. As the wet film production method, the applying method and print processes are typical. There is also a method of distributing, while grinding powder other than an above-mentioned method as a method of producing dispersion liquid of a semiconductor particulate using a method and a mill which are mashed with a mortar.

[0031]As carrier fluid, water or various kinds of organic solvents (for example, methanol, ethanol, isopropyl alcohol, dichloromethane, acetone, acetonitrile, ethyl acetate, etc.) are mentioned. In the case of distribution, polymer like a polyethylene glycol, a surface-active agent, acid, or a chelating agent may be used as a distributed auxiliary agent if needed. Since a film which does not separate easily is formed by changing a molecular weight of a polyethylene glycol or regulation of viscosity of dispersion liquid is attained, it is preferred to add a polyethylene glycol.

[0032]As a coating method, the air knife method, the braid method, etc. the roller method, a dip method, etc. as a meter ring system as an application system as that where application and a meter ring are made at identical parts, The slide hopper method given in the wire bar method currently indicated by JP,58-4589,B, a U.S. Pat. No. 2681294 item, said 2761419 No., the 2761791 No., etc., the extrusion method, the curtain method, etc. are preferred. Spin method and a spray method are also preferred as a general aviation. As a wet printing method, letterpress, offset, and the three major print processes of photogravure are begun, and an intaglio, a rubber plate, screen-stencil, etc. are preferred. According to liquid viscosity or wet thickness, a desirable film production method is chosen from these.

[0033]Viscosity of dispersion liquid of a semiconductor particulate is greatly influenced with additive agents, such as a kind of semiconductor particulate, dispersibility and a use solvent kind, a surface-active agent, and a binder. In a viscous liquid (for example, 0.01 - 500Poise), the extrusion method, the cast method, screen printing, etc. are preferred. It is able for the slide hopper method, the wire bar method, or spin method to be preferred, and to make it a uniform film with hypoviscosity liquid (for example, 0.1 or less Poise). If there is a certain amount of coverage, spreading according to the extrusion method also by a case of hypoviscosity liquid is possible. Thus, what is necessary is just to choose a wet film production method suitably according to viscosity of coating liquid, coverage, a base material, spreading speed, etc.

[0034]When carrying out multilayer spreading, a multilayer may be applied simultaneously, and two coats may be given one by one about ten times from several times. If it is two coats further one by one, screen printing can also be used preferably.

[0035]Since support pigment quantity per unit project area increases so that thickness (it is the same as thickness of a photosensitive layer) of a semiconductor particle layer generally becomes thick, a capturing rate of light becomes high, but since the generated diffusion length of electron increases, a loss by electric charge recombination also becomes large. Therefore, desirable thickness of a semiconductor particle layer is 0.1-100 micrometers. When using for a solar cell, as for thickness of a semiconductor particle layer, 1-30 micrometers is preferred, and its 2-25 micrometers are more preferred. As for the total coverage of a semiconductor particulate, per [ 0.5-100g ] base material 1m<sup>2</sup> are preferred, and 5-50g are more preferred.

[0036]Heat-treating is preferred in order to raise improvement in film strength, and adhesion with a base material, while contacting semiconductor particulates electronically after applying a semiconductor particulate on a conductive substrate. The ranges of desirable cooking temperature are 40 \*\* - 700 \*\*, and are 100 \*\* - 600 \*\* more preferably. Cooking time is 10

minutes - about 10 hours. When using a low base material of the melting point or softening temperature like a polymer film, high temperature processing is not preferred in order to cause degradation of a base material. It is preferred that it is low temperature as much as possible also from a viewpoint of cost. Low temperature-ization becomes possible by concomitant use of the small semiconductor particulate of 5 nm or less described previously, heat-treatment under existence of mineral acid, etc. In order to obtain a photosensitive layer of multistory composition, it is [ heat-treatment / spreading and ] good in a repetition line one by one.

[0037]It is the purpose of increasing surface area of conductor particles in the second half of heat-treatment, or raising purity near the semiconductor particulate, and raising electron injection efficiency from coloring matter to a semiconductor particulate, and electrochemical plating treatment using chemical-plating processing and titanium trichloride solution using a titanium tetrachloride aqueous solution may be performed, for example.

[0038]As for a semiconductor particulate, what has large surface area is preferred so that much coloring matter can be adsorbed. For this reason, as for surface area in the state where a layer of a semiconductor particulate was applied on a base material, it is preferred that they are 10 or more times to a project area, and it is preferred that they are further 100 or more times. Although this maximum does not have restriction in particular, they are usually about 1000 times.

[0039](3) Sensitizing dye used for a coloring matter photosensitive layer has absorption in a visible range or a near-infrared region, if it is a compound which can carry out sensitization of the semiconductor, it can be arbitrarily used for it, but organometallic complex coloring matter, methine coloring matter, porphyrin system coloring matter, or phthalocyanine system coloring matter is preferred. Since a wavelength band of photoelectric conversion is made large as much as possible and conversion efficiency is raised, two or more kinds of coloring matter can be used together or mixed. In this case, coloring matter used together or mixed and its rate can be chosen so that it may double with target wavelength band and intensity distribution of a light source.

[0040]As for such coloring matter, it is preferred to have the suitable bond groups (interlocking group) which has adsorption capability to the surface of a semiconductor particulate, and since it adsorbs equally to each surface when width of particle diameter used like this invention is large, it is especially desirable. An acidic group like a COOH group, an OH radical, SO<sub>3</sub>H set, a -P(O)(OH)<sub>2</sub> group, or a -OP(O)(OH)<sub>2</sub> group as desirable bond groups, Or a chelation group which has pi conductivity like oxime, dioxime, hydroxyquinoline, salicylate, or an alpha-ketoeno rate is mentioned. A COOH group (carboxyl group), a -P(O)(OH)<sub>2</sub> group (phosphonyl group), or especially a -OP(O)(OH)<sub>2</sub> group (phosphoryl group) is especially preferred. These bases may form an alkaline metal etc. and a salt, and may form inner salt. If an acidic group is contained like [ in case a methine chain forms a squarylium ring and a crocodile NIUMU ring ] in the case of poly methine coloring matter, it will be good also considering this portion as bond groups.

[0041]Hereafter, desirable sensitizing dye used for a photosensitive layer is explained concretely.

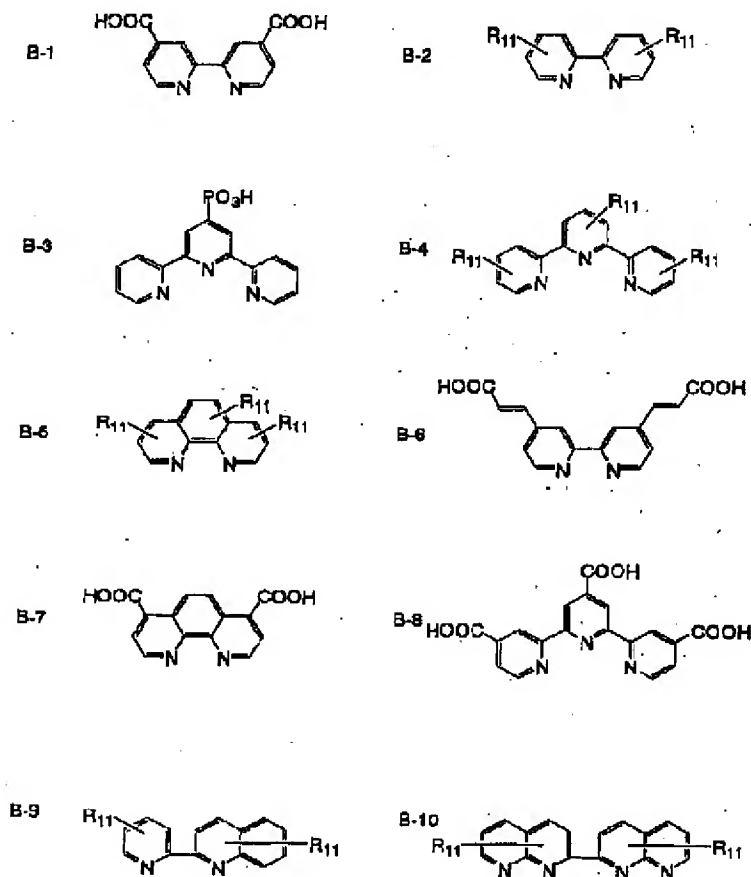
(a) When organometallic complex pigment color matter is metal complex coloring matter, metal-phthalocyanines coloring matter, metalloporphyrin coloring matter, or ruthenium complex coloring matter is preferred, and especially ruthenium complex coloring matter is preferred. As ruthenium complex coloring matter, for example A U.S. Pat. No. 4927721 item, said 4684537 No., A complex pigment of a statement is mentioned to said 5084365 No., said 5350644 No., said 5463057 No., said 5525440 No., JP,7-249790,A, Patent Publication Heisei No. 504512 [ ten to ], the international publication WO 98/No. 50393, JP,2000-26487,A, etc.

[0042]Ruthenium complex coloring matter which can furthermore be preferably used by this invention is following general formula (I):(A<sub>1</sub>) pRu (B-a) (B-b) (B-c)... (I)

It is preferred for it to be alike and to be expressed more. A<sub>1</sub> has a preferred ligand chosen from a group which expresses a ligand of 1 or 2 seats and consists of a derivative of Cl, SCN, H<sub>2</sub>O, Br, I, CN, NCO, SeCN and beta-diketones, oxalic acid, and dithiocarbamic acid among

general formula (I). p is an integer of 0-3. B-a, B-b, and B-c are the following formulas B-1 to B-10 independently, respectively. : [0043]

[Formula 5]

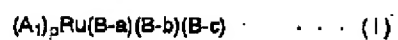


[0044](However, if  $R_{11}$  expresses a hydrogen atom or a substituent and considers it as a substituent.) An alkyl group which is not replaced [ substitution with a halogen atom and 1-12 carbon atoms, or ], An aryl group which is not replaced [ substitution with an aralkyl group which is not replaced / substitution with 7-12 carbon atoms, or / and 6-12 carbon atoms, or ], Or an above-mentioned acidic group (an acidic group of these may form a salt) and a chelation group are mentioned, Straight chain shape or branched state may be sufficient as an alkyl part of an alkyl group and an aralkyl group, and a monocycle or polycyclic (a condensed ring, a ring set) may be sufficient as aryl portions of an aryl group and an aralkyl group. An organic ligand chosen from a compound expressed is expressed. B-a, B-b, and B-c which are organic ligands may be the same, or it may differ, and any of 1-3 may be sufficient as the number of organic ligands.

[0045]Although a desirable example of organometallic complex coloring matter is shown below, this invention is not limited to these.

[0046]

[Formula 6]

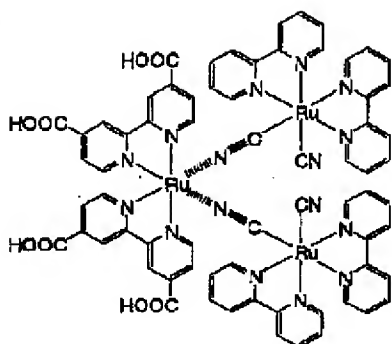


	A <sub>1</sub>	p	B-a	B-b	B-c	R <sub>11</sub>
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-2	B-8	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

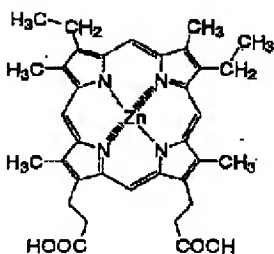
[0047]

[Formula 7]

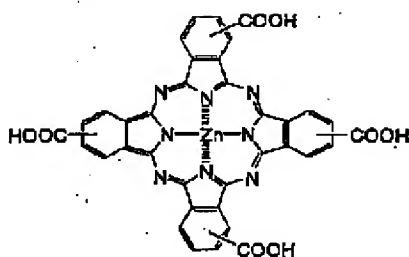
R-14



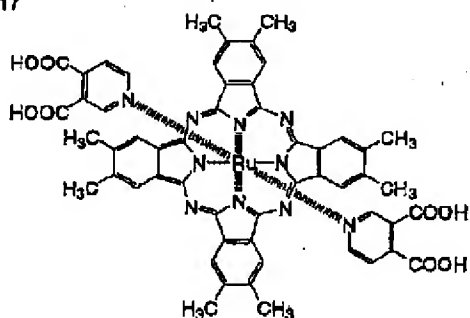
R-15



R-16



R-17

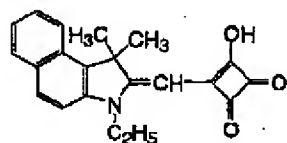


[0048](b) The methine coloring matter with preferred coloring matter used for methine coloring matter this invention is poly methine coloring matter, such as cyanine dye, merocyanine dye, and SUKUWARIRIUMU coloring matter. The example of the poly methine coloring matter preferably used by this invention, JP,11-35836,A, JP,11-67285,A, JP,11-86916,A, JP,11-97725,A, JP,11-158395,A, JP,11-163378,A, It is coloring matter given in each specification (JP,11-214730,A, JP,11-214731,A, JP,11-238905,A, JP,2000-26487,A, European patent No. 892411, said 911841 No., and the 991092 No.). The example of desirable methine coloring matter is shown below.

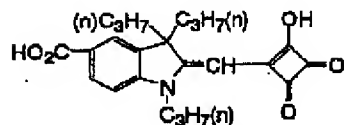
[0049]

[Formula 8]

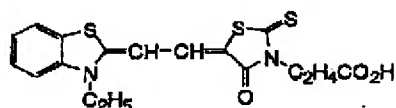
M-1



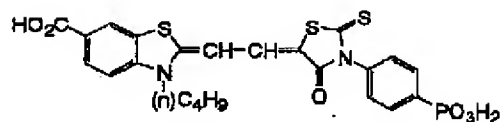
M-2



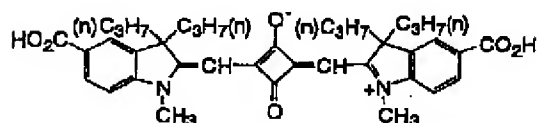
M-3



M-4



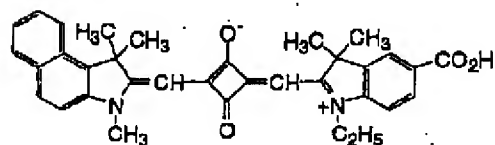
M-5



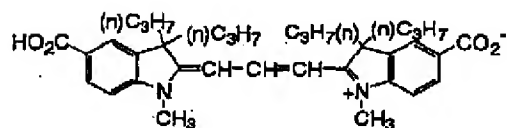
[0050]

[Formula 9]

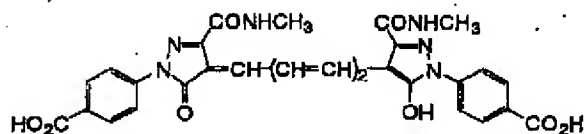
M-6



M-7



M-8



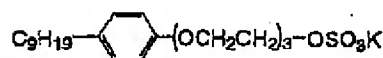
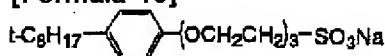
[0051](4) In order to make coloring matter stick to the adsorption semiconductor particulate of the coloring matter to a semiconductor particulate, the method of immersing the conductive substrate which has the semiconductor particle layer dry well in the solution of coloring matter, or applying the solution of coloring matter to a semiconductor particle layer can be used. In the case of the former, it is usable in dip coating, a dip method, the roller method, the air knife

method, etc. In the case of dip coating, adsorption of coloring matter may be performed at a room temperature, and it may carry out by carrying out heating flowing back as indicated to JP,7-249790,A. Latter coating methods include the wire bar method, the slide hopper method, the extrusion method, the curtain method, spin method, a spray method, etc. By the ink jet method etc., coloring matter can be applied in the shape of a picture, and this picture itself can also be used as an optoelectric transducer. one desirable as a solvent which dissolves coloring matter -- alcohols (methanol.) nitril (acetonitrile.), such as ethanol, t-butanol, and benzyl alcohol Nitromethanes, such as propionitrile and 3-methoxy propionitrile, halogenated hydrocarbon (dichloromethane, a dichloroethane, and chloroform.) Ether, such as chlorobenzene (diethylether, tetrahydrofuran, etc.), dimethyl sulfoxide and amide (N.N-dimethylformamide.) N-methyl pyrrolidone, such as N,N-dimethyl acetamido, 1,3-dimethylimidazolidinone, 3-methyl oxazolidinone, ester species (ethyl acetate, butyl acetate, etc.), Carbonic ester, ketone (diethyl carbonate, ethylene carbonate, propylene carbonate, etc.), hydrocarbon (acetone, 2-butanone, cyclohexanone, etc.) (hexane, petroleum ether, benzene, toluene, etc.), and these mixed solvents are mentioned.

[0052] All the amounts of adsorption of coloring matter have preferred per [ an unit area ( $1 \text{ m}^2$ ) / 0.01 ] - 100mmol of a porosity semiconductor electrode board. As for the amount of adsorption to a semiconductor particulate of coloring matter, it is preferred that it is the range of per [ semiconductor particulate  $1 \text{ g} / 0.01$  ] - 1mmol. The sensitization effect in a semiconductor is fully acquired by considering it as the amount of adsorption of such coloring matter. On the other hand, if there is too little coloring matter, the sensitization effect will become insufficient, and if there is too much coloring matter, coloring matter which has not adhered to a semiconductor will float, and it becomes the cause of reducing the sensitization effect. In order to increase the amount of adsorption of coloring matter, heat-treating before adsorption is preferred. After heat-treatment, in order to avoid that water sticks to the semiconductor particulate surface, it is preferred to perform adsorbing operation of coloring matter quickly [ while temperature of a semiconductor electrode board is 60-150 \*\* ], without returning to ordinary temperature. A colorless compound may be added to coloring matter and coadsorption may be carried out to a semiconductor particulate in order to reduce interactions, such as condensation between coloring matter. An effective compound for this purpose is a compound with surface activity character and structure, for example, the sulfonates like a steroid compound (for example, chenodexychoic acid) or the following example which have a carboxyl group are mentioned.

[0053]

[Formula 10]



[0054] As for unadsorbed coloring matter, it is preferred that washing removes promptly after adsorption. It is preferred that use a wet cleaning tank and an organic solvent like polar solvents, such as acetonitrile, and an alcohols solvent washes. After adsorbing coloring matter, amines and the 4th class salt may be used and the surface of a semiconductor particulate may be processed. Pyridine, 4-t-butylpyridine, polyvinyl pyridine, etc. are mentioned as desirable amines, and TETORO butyl ammonium iodide, tetrahexyl ammonium iodide, etc. are mentioned as the desirable 4th class salt. When these are fluids, it may use as it is, and it may dissolve and use for an organic solvent.

[0055](C) A charge transport layer charge transport layer is a layer containing a charge transporting material which has the function to supplement an oxidant of coloring matter with an electron. As an example of a typical charge transporting material which can be used by this invention, (i) A solution which ion of a redox couple dissolved as an ion transport material

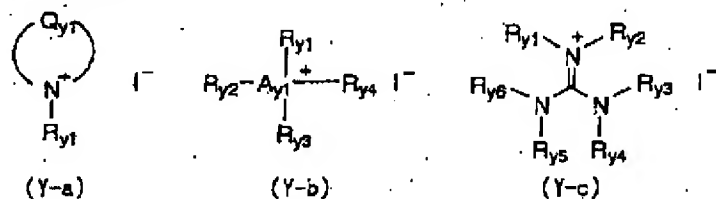
(electrolysis solution), What is called a gel electrolyte with which gel of a polymer matrix was impregnated in a solution of a redox couple, a fused salt electrolyte containing a oxidation reduction counter ion, and a constituent (electrolyte composition) which a solid electrolyte is mentioned further and contains these electrolytes can be used for a charge transport layer. An electron transport material and an electron hole (hole) transported material can also be used as a charge transporting material [ movement / (ii) solid Naka / Carrier / other than a charge transporting material in which ion is concerned ]. These charge transporting materials can be used together.

[0056](1) A fused salt electrolyte fused salt electrolyte is preferred especially from a viewpoint of coexistence of photoelectric conversion efficiency and endurance. A fused salt electrolyte is an electrolyte of whether in a room temperature, it is liquefied, and a low melting point, For example, known electrolytes, such as pyridinium salt, imidazolium salt, a triazolium salt, etc. which are indicated to WO 95/No. 18456, JP,8-259543,A, electrochemistry, the 65th volume, No. 11, 923 pages (1997), etc., can be mentioned. Fused salt which becomes liquefied in 100 °C or less, especially near a room temperature is preferred.

[0057]As fused salt which can be used preferably, what is expressed by either a following general formula (Y-a), (Y-b) and (Y-c) is mentioned.

[0058]

[Formula 11]



[0059]Q<sub>y1</sub> expresses the atom group who can form the aromatic cation of 5 or 6 membered-rings with a nitrogen atom among a general formula (Y-a). As for Q<sub>y1</sub>, it is preferred to be constituted by one or more sorts of atoms chosen from the group which consists of a carbon atom, a hydrogen atom, a nitrogen atom, an oxygen atom, and a sulfur atom. The five-membered ring formed of Q<sub>y1</sub> An oxazole ring, a thiazole ring, An imidazole ring, a pyrazole ring, an isoxazole ring, a thiadiazole ring, It is preferred that they are an oxadiazole ring, a triazole ring, an indole ring, or a pyrrole ring, it is more preferred that they are an oxazole ring, a thiazole ring, or an imidazole ring, and it is preferred that they are especially an oxazole ring or an imidazole ring. As for six membered-rings formed of Q<sub>y1</sub>, it is preferred that they are a pyridine ring, a pyrimidine ring, a pyridazine ring, a pyrazine ring, or a triazine ring, and it is more preferred that it is a pyridine ring.

[0060]A<sub>y1</sub> expresses a nitrogen atom or a phosphorus atom among a general formula (Y-b).

[0061]A general formula (Y-a), (Y-b) and (Y-c) inner R<sub>y1</sub> - R<sub>y6</sub>, It is an alkyl group (even if it is 1-24 carbon atoms and straight chain shape preferably and is branched state) which is not replaced [ substitution or ] independently, respectively. May be cyclic and For example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, An isopropyl group, a pentyl group, a hexyl group, an octyl group, a 2-ethylhexyl group, t-octyl group, a decyl group, dodecyl, a tetradecyl group, 2-hexyldodecyl group, Alkenyl groups which are not replaced [ substitution or ], such as an octadecyl group, a cyclohexyl group, and a cyclopentyl group (it may be 2-24 carbon atoms and straight chain shape preferably, or may be branched state, and) For example, a vinyl group, an allyl group, etc. are expressed, and it is an alkyl group with 2-18 carbon atoms, or an alkenyl group with 2-18 carbon atoms more preferably, and is an alkyl group with 2-6 carbon atoms especially preferably.

[0062]Among R<sub>y1</sub> in a general formula (Y-b) - R<sub>y4</sub>, a non-aromatic ring in which two or more connect with mutually and they contain A<sub>y1</sub> may be formed, among R<sub>y1</sub> in a general formula (Y-



c) -  $R_{y6}$ , two or more may connect mutually and they may form a ring structure.

[0063] A general formula (Y-a), (Y-b), inner  $Q_{y1}$  and  $R_{y1} - R_{y6}$  may have a substituent, and as an example of a desirable substituent, halogen atoms (F, Cl, Br, I, etc.), a cyano group, and an alkoxy group (a methoxy group.) An ethoxy basis, a methoxyethoxy group, a methoxyethoxy ethoxy basis, etc., aryloxy groups (phenoxy group etc.) and an alkylthio group (a methylthio group.) Alkoxycarbonyl groups, such as an ethyl thio group (ethoxycarbonyl group etc.), carbonic ester groups (ethoxycarbonyloxy group etc.) and an acyl group (an acetyl group.) sulfonyl groups (a methane sulfonyl group.), such as a propionyl group and benzoyl. Acyloxy groups, such as a benzenesulfonyl group (an acetoxy group, a benzoyloxy group, etc.), A sulfonyloxy group (a methane sulfonyloxy group, a toluenesulfonyloxy group, etc.), phosphonyl groups (diethyl phosphonyl group etc.) and an amide group (an acetylamino group.) Carbamoyl groups (N,N-dimethylcarbamoyl group etc.), such as a benzoylamino group, an alkyl group (a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a cyclopropyl group, a butyl group, a 2-carboxyethyl group, benzyl, etc.), Aryl groups (a phenyl group, a toluyl group, etc.), heterocycle groups (a pyridyl group, an imidazolyl group, a furanyl group, etc.), alkenyl groups (a vinyl group, 1-propenyl group, etc.), a silyl group, a silyloxy group, etc. are mentioned.

[0064] A compound expressed by a general formula (Y-a), (Y-b), or (Y-c) may form a polymer via  $Q_{y1}$  or  $R_{y1} - R_{y6}$ .

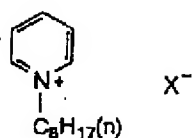
[0065] Such fused salt can also be used together with fused salt which could use it alone, or could use it having mixed two or more sorts and which replaced an iodine anion with other anions. As an iodine anion and an anion to replace, Halide ion,  $SCN^-$  ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ , etc.),  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $_2N(CF_3CF_2SO_2)^-$ ,  $CH_3SO_3^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CF_3COO^-$ ,  $Ph_4B^-$ ,  $_3C(CF_3SO_2)^-$ , etc. are mentioned as a desirable example, It is more preferred that they are  $SCN^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CF_3COO^-$ ,  $_2N(CF_3SO_2)^-$ , or  $BF_4^-$ . Alkali metal salt, such as other iodine salt, such as  $LiI$ ,  $CF_3COOLi$ ,  $CF_3COONa$ ,  $LiSCN$ , and  $NaSCN$ , can also be added. As for an addition of alkali metal salt, it is preferred that it is a 0.02 - 2 mass % grade, and its 0.1 - 1 mass % is still more preferred.

[0066] Although an example of fused salt preferably used by this invention is given to below, it is not necessarily limited to these.

[0067]

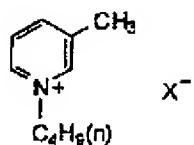
[Formula 12]

(Y1)



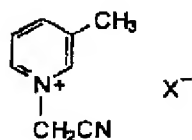
Y1-1  $X=I$   
Y1-2  $X=BF_4$   
Y1-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$   
Y1-4  $X=PF_6$

(Y2)



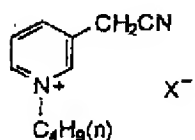
Y2-1  $X=I$   
Y2-2  $X=BF_4$   
Y2-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$   
Y2-4  $X=CF_3COO^-$   
Y2-5  $X=SCN$   
Y2-6  $X=CF_3SO_3$

(Y3)



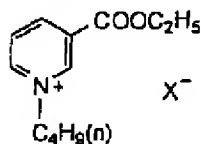
Y3-1  $X=I$   
Y3-2  $X=BF_4$   
Y3-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y4)



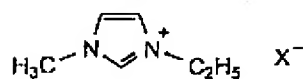
Y4-1  $X=I$   
Y4-2  $X=BF_4$   
Y4-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y5)



Y5-1  $X=I$   
Y5-2  $X=BF_4$   
Y5-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$

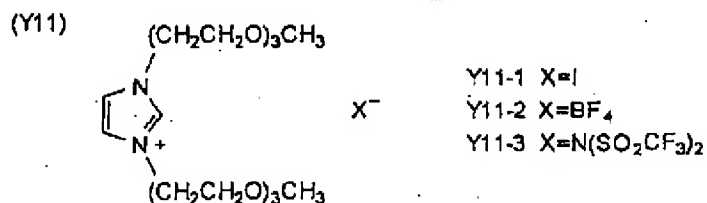
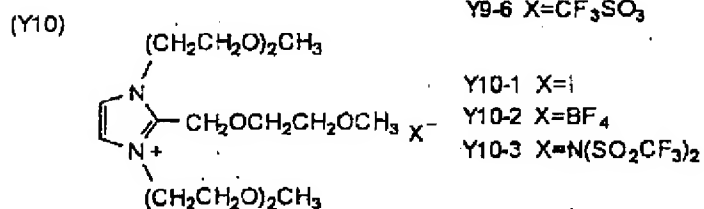
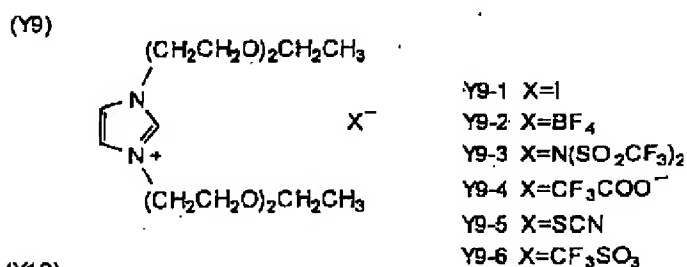
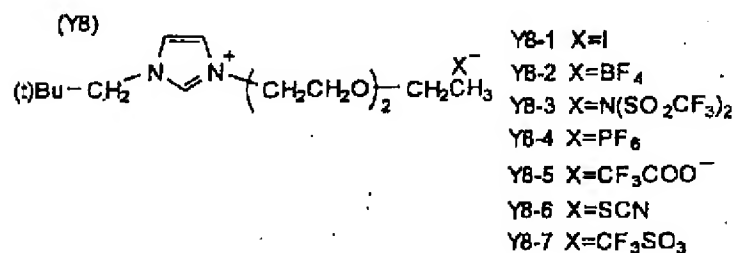
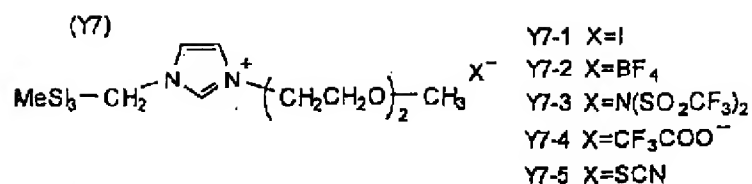
(Y6)



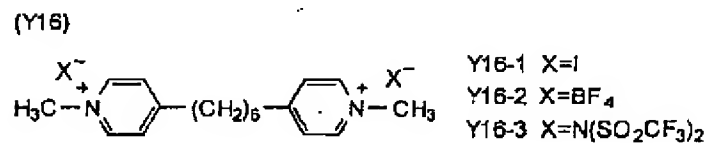
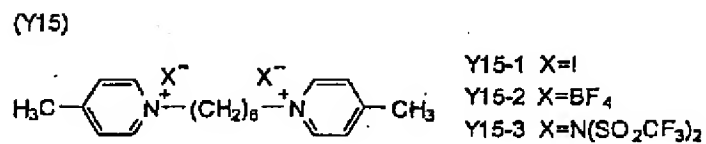
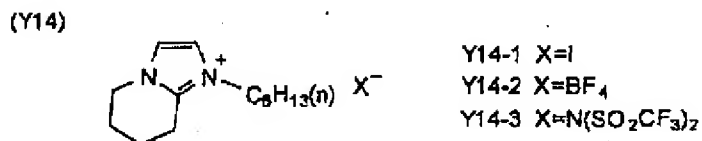
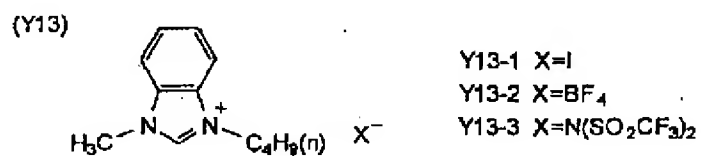
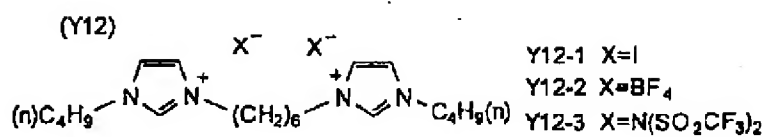
Y6-1  $X=I$   
Y6-2  $X=BF_4$   
Y6-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$   
Y6-4  $X=Br$   
Y6-5  $X=CF_3COO^-$   
Y6-6  $X=SCN$   
Y6-7  $X=CF_3SO_3$

[0068]

[Formula 13]



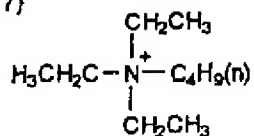
[0069]  
[Formula 14]



[0070]

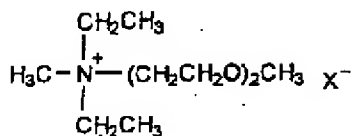
[Formula 15]

(Y17)



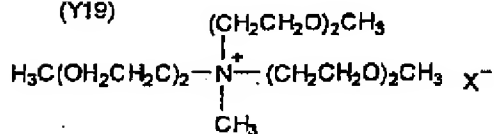
Y17-1 X=I  
Y17-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y17-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
Y17-4 X=PF<sub>6</sub>

(Y18)



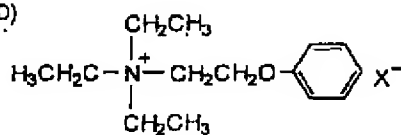
Y18-1 X=I  
Y18-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y18-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y19)



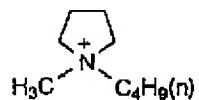
Y19-1 X=I  
Y19-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y19-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
Y19-4 X=CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>  
Y19-5 X=SCN  
Y19-6 X=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

(Y20)



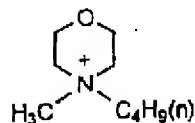
Y20-1 X=I  
Y20-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y20-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y21)



Y21-1 X=I  
Y21-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y21-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y22)

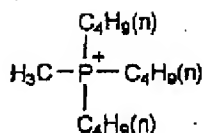


Y22-1 X=I  
Y22-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y22-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

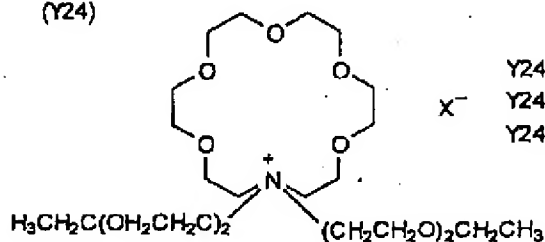
[0071]

[Formula 16]

(Y23)

 $X^{-}$ Y23-1  $X=I$ Y23-2  $X=BF_4$ Y23-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

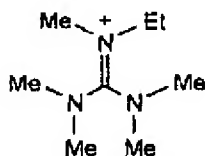
(Y24)

 $X^{-}$ Y24-1  $X=I$ Y24-2  $X=BF_4$ Y24-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

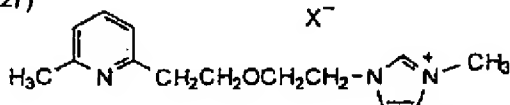
(Y25)

 $X^{-}$ Y25-1  $X=I$ Y25-2  $X=BF_4$ Y25-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

(Y26)

 $X^{-}$ Y26-1  $X=I$ Y26-2  $X=N(SO_2CF_3)_2$ Y26-3  $X=BF_4$ Y26-4  $X=PF_6$ 

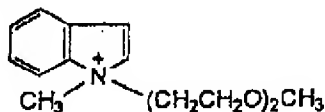
(Y27)

 $X^{-}$ Y27-1  $X=I$ Y27-2  $X=N(SO_2CF_3)_2$ Y27-3  $X=BF_4$ Y27-4  $X=CF_3COO^{-}$ Y27-5  $X=SCN$ Y27-6  $X=CF_3SO_3$ 

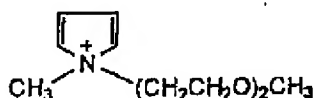
[0072]

[Formula 17]

(Y28)

 $X^{-}$ Y28-1  $X=I$ Y28-2  $X=BF_4$ Y28-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

(Y29)

 $X^{-}$ Y29-1  $X=I$ Y29-2  $X=BF_4$ Y29-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

[0073] It is more desirable for what is a molten state at ordinary temperature to be preferred as for the above-mentioned fused salt electrolyte, and not to use a solvent. Although the solvent mentioned later may be added, as for the content of fused salt, it is preferred that it is more than 50 mass % to the whole electrolyte composition, and it is preferred that it is especially more than 90 mass %. It is preferred that more than 50 mass % is iodine salt among salts.

[0074] It is preferred to add iodine to the above-mentioned electrolyte composition, as for the

content of iodine, it is preferred that it is [ as opposed to / the whole electrolyte composition / in this case ] 0.1 to 20 mass %, and it is more preferred that it is 0.5 to 5 mass %.

[0075](2) As for an electrolysis solution, when using an electrolysis solution for an electrolysis solution charge transport layer, it is preferred to comprise an electrolyte, a solvent, and an additive. An electrolyte of this invention is the combination (as an iodide) of  $I_2$  and an iodide.

[ LiI and ] Metal iodides, such as NaI, KI, CsI, and  $CaI_2$ , or tetra alkylammonium iodide, Iodine salt of the 4th class ammonium compounds, such as pyridinium iodide and imidazolium iodide, etc., Combination of  $Br_2$  and a bromide (as a bromide) [ LiBr and ] Metal bromides, such as NaBr, KBr, CsBr, and  $CaBr_2$ , Or others which are the bromine salt of the 4th class ammonium compounds, such as a tetra alkylammonium salt and a pyridinium salt, etc., Sulfur compounds, such as metal complexes, such as a ferrocyanic acid salt-ferrocyanic acid salt and ferrocene ferricinium ion, sodium polysulfide, and alkyl thiol alkyl disulfide, viologen coloring matter, hydroquinone quinone, etc. can be used. An electrolyte which combined iodine salt of the 4th class ammonium compounds, such as  $I_2$ , LiI, pyridinium iodide, imidazolium iodide, also in this is preferred. An electrolyte mentioned above may be mixed and used.

[0076]desirable electrolytic concentration of more than 0.1M is below 10M, and more than 0.2M is below 4M still more preferably. Addition concentration of desirable iodine in a case of adding iodine to an electrolysis solution is less than more than 0.01M-0.5M.

[0077]As for a solvent used for an electrolyte, it is desirable for a dielectric constant to be high in improving ionic mobility low, and for viscosity to be a compound which improves effective-carriers concentration and can reveal outstanding ion conductivity. As such a solvent, carbonate compounds, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, Heterocyclic compounds, such as 3-methyl-2-oxazolidinone, dioxane, Ether compounds, such as diethylether, ethylene glycol dialkyl ether, Propylene glycol dialkyl ether, polyethylene-glycol dialkyl ether, Chain ether, such as polypropylene-glycol dialkyl ether, Methanol, ethanol, ethylene glycol monoalkyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, polyethylene-glycol monoalkyl ether, Alcohols, such as polypropylene-glycol monoalkyl ether, Ethylene glycol, propylene glycol, a polyethylene glycol, A polyhydric alcohol class of a polypropylene glycol, glycerin, etc., acetonitrile, Aprotic polar substances, such as nitrile compounds, such as guru taro dinitrile, methoxy acetonitrile, propionitrile, and benzonitrile, dimethyl sulfoxide, and sulfolane, water, etc. are mentioned, and these can also be mixed and used.

[0078]At this invention, it is J. Am. Ceram. Soc. and 80. (12) tert-butylpyridine which is indicated to 3157-3171 (1997), It is preferred to add basic compounds, such as 2-picoline and a 2,6-lutidine, to an above-mentioned fused salt electrolyte and an electrolysis solution. in a desirable density range in a case of adding a basic compound, more than 0.05M is below 2M.

[0079](3) In gel electrolyte this invention, the electrolyte can also use it with techniques, such as polymer addition, oil gelatinizing agent addition, a polymerization containing polyfunctional monomer, and crosslinking reaction of polymer, making an above-mentioned fused salt electrolyte and an electrolysis solution able to gel (solidification). When making it gel by polymer addition, it is "Polymer Electrolyte Reviews-1 and 2" (J. R. MacCallum and C.A. Vincent).

[ jointly and ] Although a compound indicated to ELSEVIER APPLIED SCIENCE can be used, especially polyacrylonitrile and polyvinylidene fluoride can be used preferably. When making it gel by oil gelatinizing agent addition, an industrial science magazine (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.), 46,779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111,5542(1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., Although 35-1949 (1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chm. Soc., Chem. Commun., 1997, and a compound indicated to 545 can be used, A desirable compound is a compound which has amide structure in molecular structure. An example to which an example which gelled an electrolysis solution gelled a fused salt electrolyte to JP,11-185863,A is indicated to JP,2000-58140,A, and can be applied also to this invention.

[0080]When making an electrolyte gel by crosslinking reaction of polymer, it is desirable to use together polymer and a cross linking agent containing a reactant group which can construct a bridge. A reactant group in which desirable bridge construction is possible In this case, an amino group, nitrogen-containing heterocycle. Are (for example, a pyridine ring, an imidazole ring, a

thiazole ring, an oxazole ring, a triazole ring, a morpholine ring, a piperidine ring, a piperazine ring, etc.), and a desirable cross linking agent, as opposed to a nitrogen atom -- a reagent (for example, alkyl halides.) of two or more organic functions in which an electrophilic reaction is possible. Aralkyl halide, sulfonic ester, an acid anhydride, and acid chloride. It is isocyanate compound, alpha, beta-unsaturation sulfonyl group content compound, alpha, beta-unsaturation carbonyl group containing compound, alpha, and beta-unsaturated nitrile group content compound etc., and a cross linking technique indicated in JP,2000-17076,A and a 2000-86724 gazette can also be applied.

[0081](4) In hole transporting material this invention, a hole transporting material of a solid which combined organicity, inorganic matter, or these both can be used instead of ion-conductive electrolytes, such as fused salt.

(a) As an organic hole transporting material applicable to organic hole transporting material this invention, J. Hagen et al., Synthetic Metal 89 (1997) 215-220, Nature, Vol.395, 8 Oct. 1998, p583-585 and WO97/10617, JP,59-194393,A, JP,5-234681,A, U.S. Pat. No. 4,923,774, JP,4-308688,A, U.S. Pat. No. 4,764,625, JP,3-269084,A, JP,4-129271,A, JP,4-175395,A, JP,4-264189,A, JP,4-290851,A, JP,4-364153,A, JP,5-25473,A, JP,5-239455,A, JP,5-320634,A, JP,6-1972,A, JP,7-138562,A, JP,7-252474,A, Aromatic amine shown in JP,11-144773,A etc. and triphenylene derivatives given in JP,11-149821,A, JP,11-148067,A, JP,11-176489,A, etc. can be used preferably. Adv. Mater. 1997, 9, NO.7, p557, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No.3, and p303-307, JACS, Vol120, NO.4-1998, an oligo thiophene compound indicated in p664-672 grade, K. Polypyrrole given in Murakoshi et al., Chem. Lett. 1997, and p471, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol.1,2,3, 4" (NALWA work.) Polyacetylene indicated to WILEY publication, and its derivative, Poly (p-phenylene) and its derivative, poly (p-phenylenevinylene), and its derivative, Conductive polymers, such as poly thienylene vinylene and its derivative, a polythiophene and its derivative, poly aniline and its derivative, a polytoluidine, and its derivative, can be used preferably.

[0082]In order to control a dopant level to an electron hole (hole) transported material as indicated to Nature, Vol.395, 8 Oct. 1998, and p583-585. In order to add a compound containing a cation radical like tris (4-bromophenyl) aminium hexachloro antimonate or to perform potential control on the surface of an oxide semiconductor (compensation of a space charge layer), a salt like Li [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] may be added.

[0083](b) A p type inorganic compound semiconductor can be used as an inorganic hole transporting material inorganic matter hole transporting material. As for a p type inorganic compound semiconductor of this purpose, it is preferred that a band gap is not less than 2 eV, and it is preferred that it is not less than 2.5 more eV. Ionization potential of a p type inorganic compound semiconductor needs to be smaller than ionization potential of conditions to a coloring matter adsorption electrode which can return an electron hole of coloring matter. Although the desirable range of ionization potential of a p type inorganic compound semiconductor changes with coloring matter to be used, generally it is preferred that it is [ not less than 4.5 eV ] 5.5 eV or less, and it is preferred that it is [ not less than 4.7 more eV ] 5.3 eV or less. A desirable p type inorganic compound semiconductor is a compound semiconductor containing copper of monovalence, As an example of a compound semiconductor containing copper of monovalence. \*\* CuI, CuSCN, CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In, Ga) Se<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, CuS, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, etc. are mentioned. Also in this, CuI and CuSCN are preferred and CuI is the most preferred. As other p type inorganic compound semiconductors, GaP, NiO, CoO, FeO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. can be used.

[0084](5) Two kinds of methods can be considered about a formation method of a formation charge transport layer of a charge transport layer. One pastes a counter electrode together previously on a photosensitive layer, and it is the method of putting a liquefied charge transport layer between the gap. Another is the method of giving a charge transport layer directly on a photosensitive layer, and a counter electrode will be given after that.

[0085]In the case of the former, an ordinary pressure process of using capillarity by immersion etc. as how to put a charge transport layer, or a vacuum process which uses a pressure lower



than ordinary pressure and replaces the gaseous phase of a gap by the liquid phase can be used.

[0086]In the case of the latter, in a wet charge transport layer, a counter electrode will be given with un-drying, and a liquid leakage control measure of an edge part will be taken. There is a method of applying by a wet type in the case of a gel electrolyte, and solidifying by methods, such as a polymerization, and a counter electrode can also be given after drying and fixing in that case. As a method of giving a wet organicity hole transporting material besides an electrolysis solution, and a gel electrolyte, the same method as the above-mentioned semiconductor particle layer or grant of coloring matter can be used.

[0087]In the case of an electron hole (hole) transported material of a solid electrolyte or a solid, a charge transport layer can be formed by dry membrane formation processing of a vacuum deposition method, a CVD method, etc., and a counter electrode can also be given after that.

An organic hole transporting material can be introduced into an inside of an electrode with techniques, such as a vacuum deposition method, the cast method, the applying method, a spin coat method, dip coating, an electrolytic polymerization method, and photoelectrical depolymerization method. Also in an inorganic solid compound, it can introduce into an inside of an electrode with techniques, such as the cast method, the applying method, a spin coat method, dip coating, an electrolytic deposition method, and an electroless deposition method.

[0088](D) Like the aforementioned conductive substrate, layer structure of a counter electrode conductive layer which consists of conductive materials may be sufficient as a counter electrode counter electrode, and it may comprise a counter electrode conductive layer and a supporting board. As a conducting material used for a counter electrode conductive layer, metal, carbon (for example, platinum, gold, silver, copper, aluminum, magnesium, indium, etc.), or conductive metallic oxide (an indium tin multiple oxide, fluoride dope tin oxide, etc.) is mentioned. Also in this, platinum, gold, silver, copper, aluminum, and magnesium can be preferably used as a counter electrode layer. An example of a desirable supporting board of a counter electrode is glass or a plastic, is applied or vapor-deposited and uses the above-mentioned conducting agent for this. Although thickness in particular of a counter electrode conductive layer is not restricted, 3 nm - 10 micrometers are preferred. Surface resistance of a counter electrode layer is so good that it is low. As a range of desirable surface resistance, it is below 50ohms / \*\*, and is below 20ohms / \*\* still more preferably.

[0089]Since it may irradiate with light from both a conductive substrate, and both [ either or ], in order for light to reach a photosensitive layer, it is good if at least one side of a conductive substrate and a counter electrode is substantially transparent. It is preferred to make a conductive substrate transparent from a viewpoint of improvement in generation efficiency, and to enter light from the conductive substrate side. In this case, as for a counter electrode, it is preferred to have the character to reflect light. As such a counter electrode, glass which vapor-deposited metal or a conductive oxide, a plastic, or a metal thin film can be used.

[0090]The counter electrode should just stick the conductive layer side of a substrate which applies, plates or vapor-deposits a conducting material directly on a charge transport layer (PVD, CVD), or has a conductive layer. As well as a case of a conductive substrate when especially a counter electrode is transparent, it is preferred to use a metal lead in order to lower resistance of a counter electrode. A fall of incident light quantity by desirable construction material of a metal lead and an installation method, and metal lead installation is the same as a case of a conductive substrate.

[0091](E) In order to prevent other layer pair poles and a short circuit of a conductive substrate, it is preferred to paint a thin film layer of a conductive substrate and a semiconductor precise between photosensitive layers as an under coat beforehand, and it is effective especially when using an electron transport material and a hole transporting material for a charge transport layer.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  are preferred as an under coat, and it is  $\text{TiO}_2$  still more preferably. An under coat can be painted, for example by a sputtering technique besides Electrochim. Acta 40 and the spray pyrolysis method indicated to 643-652 (1995) etc. Desirable thickness of an under coat is 5-1000 nm, and its 10-500 nm is still more preferred.

[0092]Functional layers, such as a protective layer and an antireflection layer, may be provided between outer surfaces of one side of a conductive substrate and a counter electrode, or both, conductive layers, and substrates which act as an electrode, or in the middle of a substrate. According to the construction material, the applying method, vacuum deposition, the sticking method, etc. can be used for formation of these functional layers.

[0093](F) an example of an internal structure of an optoelectric transducer -- as mentioned above, double an internal structure of an optoelectric transducer with the purpose, and various gestalten are possible for it. If it roughly divides into two, structure which can enter both sides to light, and a structure possible only from one side are possible. An internal structure of an optoelectric transducer preferably applicable to this invention at drawing 2 - drawing 9 is illustrated.

[0094]Drawing 2 makes the photosensitive layer 20 and the charge transport layer 30 intervene between the transparent conductive layer 10a and the transparent counter electrode conductive layer 40a, and has structure where light enters from both sides. Drawing 3 forms the metal lead 11 in part on the transparent substrate 50a, forms the transparent conductive layer 10a further, forms the under coat 60, the photosensitive layer 20, the charge transport layer 30, and the counter electrode conductive layer 40 in this order, arranges the supporting board 50 further, and has structure where light enters from the conductive layer side. On the supporting board 50, drawing 4 has the conductive layer 10 further, and forms the photosensitive layer 20 via the under coat 60, The metal lead 11 side is carried out inside, the transparent substrate 50a which furthermore formed the charge transport layer 30 and the transparent counter electrode conductive layer 40a, and formed the metal lead 11 in part is arranged, and it is the structure where light enters from the counter electrode side. Drawing 5 is the structure where the under coat 60, the photosensitive layer 20, and the charge transport layer 30 are made to intervene among 1 set of thing which formed the metal lead 11 in part on the transparent substrate 50a, and formed the transparent conductive layer 10a (or 40a) further, and light enters from both sides. Drawing 6 is the structure where the transparent conductive layer 10a, the under coat 60, the photosensitive layer 20, the charge transport layer 30, and the counter electrode conductive layer 40 are formed on the transparent substrate 50a, the supporting board 50 is arranged and light enters from the conductive layer side on this. On the supporting board 50, drawing 7 has the conductive layer 10, forms the photosensitive layer 20 via the under coat 60, forms the charge transport layer 30 and the transparent counter electrode conductive layer 40a further, arranges the transparent substrate 50a on this, and is the structure where light enters from the counter electrode side. On the transparent substrate 50a, drawing 8 has the transparent conductive layer 10a, forms the photosensitive layer 20 via the under coat 60, forms the charge transport layer 30 and the transparent counter electrode conductive layer 40a further, arranges the transparent substrate 50a on this, and has structure where light enters from both sides. Drawing 9 forms the conductive layer 10 on the supporting board 50, forms the photosensitive layer 20 via the under coat 60, forms the solid charge transport layer 30 further, has the counter electrode conductive layer 40 or the metal lead 11 in part on this, and has structure where light enters from the counter electrode side.

[0095][2]A photoelectric cell of photoelectric cell this invention is made to make \*\*\*\*\* the above-mentioned optoelectric transducer with external load. A case where call a case where a charge transporting material mainly consists of ion transport material among photoelectric cells especially a photoelectrochemical cell, and power generation by sunlight is made into a key objective is called a solar cell. As for a photoelectric cell, in order to prevent degradation of a structure and vaporization of contents, it is preferred to seal the side with polymer, adhesives, etc. The external circuit itself connected to a conductive substrate and a counter electrode via a lead may be publicly known. When applying an optoelectric transducer of this invention to a solar cell, structure inside the cell is the same as structure of an optoelectric transducer fundamentally mentioned above. The dye sensitizing type solar cell of this invention can take the fundamentally same modular structure as the conventional solar cell module. Although a cell is constituted on supporting boards, such as metal and ceramics, a solar cell module generally covers an it top with filling resin, cover glass, etc. and structure of incorporating light from an

opposite hand of a supporting board is taken, It is also possible to consider it as structure of using transparent materials, such as tempered glass, for a supporting board, constituting a cell and incorporating light from the transparent supporting board side on it. A modular structure specifically called a super straight type, a substrate type, and a potting type, A substrate integral-type modular structure etc. which are used with an amorphous-silicon solar cell etc. are known, and a dye sensitizing type solar cell of this invention can also choose these modular structures suitably with the purpose of use, a service space, and environment. Specifically, it is preferred to consider it as structure of a statement or a mode at JP,2000-268892,A.

[0096]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely.

In the liquid which mixed the preparing water 360g of the titanium oxide particle dispersion liquid for example 1(1) comparison, and the acetic acid 12g, at 25 \*\*, it added at a stretch and 62 g of alt.titanic acid tetraisopropyl (made by Wako Pure Chem) was agitated for 1 hour. 6 ml of concentrated nitric acid was added, and it agitated at 80 \*\* for 4 hours. 50 ml of the obtained titanium oxide sol was moved to the autoclave made from stainless steel, and it agitated at 240 \*\* for 16 hours. The obtained titanium oxide dispersed matter was centrifuged for 30 minutes by 15000 rotations. By the decantation, except for the supernatant fluid, 0.3 g of polyethylene glycols (the molecular weight 20000, the Wako Pure Chem make) and the water 11g were added, and it dissolved. Furthermore 1 g of ethanol and 0.4 ml of concentrated nitric acid were added, and the titanium oxide dispersion liquid for comparison (A) was obtained. The mean particle diameter which calculated the titanium oxide content of (A) with the X-ray diffraction method 15% was 16 nm.

[0097](2) To the water 360g, the titanium oxide dispersion liquid B-1 to B-5 was prepared like the above (1) at the beginning of preparation of the titanium oxide dispersion liquid of this invention except adding a urea compound as shown in Table 1. A titanium oxide content and particle diameter were the same as the dispersion liquid for comparison.

[0098](3) As opposed to the titanium oxide dispersion liquid prepared by the same method as the preparation above B-1 to B-5 of the titanium oxide dispersion liquid of this invention including a large drop child, Kanto Kagaku anatase type  $\text{TiO}_2$  (particles B: mean particle diameter of 100 nm - 300 nm) 0.4g, 2.5 ml of water, and 0.06 g of polyethylene glycols (the molecular weight 20000, the Wako Pure Chem make) were added. This liquid was agitated at 45 \*\* for 3 hours, and was fully mixed, and the coating liquid C-1 to C-5 was obtained. The mixture ratio of the titanium oxide particle of this invention and titanium oxide particle C in C-1 to C-5 is made into a weight ratio, and is 5:1.

[0099]

[Table 1]

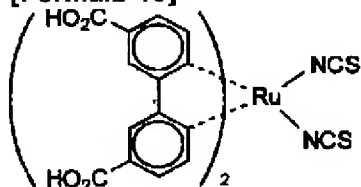
TiO <sub>2</sub> 分散液	尿素化合物		粒子B添加量
	例示化合物	使用量	
A	—	—	—
B-1	(1)	9.0 g	—
B-2	(3)	13.2 g	—
B-3	(4)	13.2 g	—
B-4	(12)	15.6 g	—
B-5	(16)	11.3 g	—
C-1	(1)	9.0 g	0.4 g
C-2	(3)	13.2 g	0.4 g
C-3	(4)	13.2 g	0.4 g
C-4	(12)	15.6 g	0.4 g
C-5	(16)	11.3 g	0.4 g

[0100]2. the transparent conductive glass (the Nippon Sheet Glass make.) which coated the tin oxide which doped the creation fluoride of the titanium oxide electrode which adsorbed coloring matter Surface resistance prepared 11 about 10 ohm/cm<sup>2</sup>, and applied to the electric conduction side side the coating liquid (A) obtained above, B-1-5, and C-1-5 using the doctor blade, respectively. After drying for 30 minutes at 25 \*\*, it calcinated for 30 minutes at 450 \*\*

with the electric furnace (Yamato Scientific muffle furnace FP-32 type). The coverage per unit area was calculated by calculation from the weight change before and behind spreading and calcination. It was immersed in the adsorption liquid containing the following coloring matter (A) 0.3 millimol / l after calcination for 16 hours. The solvents of 25 \*\* and adsorption liquid of adsorption temperature are ethanol, t-butanol, and 1:1:2 (volume ratio) mixture of acetonitrile. The titanium oxide electrode which coloring matter dyed was washed one by one by ethanol and acetonitrile.

[0101]

[Formula 18]



[0102]When the coloring matter holding amount at this time is measured, in the titanium oxide electrode which consists of coating liquid (A), it is  $8 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2$ . On the other hand, in the titanium oxide electrode which consists of coating liquid (B-1), that the coloring matter holding amount is increasing turned out to be  $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2$ .

[0103]3. The dye sensitizing titanium oxide electrode substrate (2 cm x 2 cm) which is the creation \*\*\*\* of an optoelectric transducer, and was made and created was piled up with the platinum vacuum evaporation glass of the same size as this (refer to drawing 1). Next, capillarity is used for the crevice between both glass, and it is an electrolysis solution (iodination 1,3-dimethyl imidazolium 0.65mol/l, and 0.05 mol/l. of iodine). By infiltrating acetonitrile fluid (t-butylpyridine 0.1mol/l.), and introducing into a titanium oxide electrode, optoelectric-transducer CA [ which is shown in Table 2 ] and CB-1 - CB-5, CC-1 - CC-5 were obtained.

[0104]The optoelectric transducer by which the titanium oxide electrode 4, the electrolysis solution 5, the platinum layer 6, and the glass 7 to which the electrically conductive glass 1 (that by which the conducting agent layer 3 was \*\*\*\*(ed) on the glass 2), and coloring matter were made to stick by this example as shown in drawing 10 were laminated in order was created.

[0105]4. Imitation sunlight was generated by letting a spectrum filter (AM1.5 by Oriel) pass for the light of the xenon lamp (made by USHIO) of the measurement 500W of photoelectric conversion efficiency. This luminous intensity was  $98 \text{ mW/cm}^2$  in the vertical plane. Silver paste was applied to the end of the electrically conductive glass of a photoelectrochemical cell, it was considered as the negative electrode, and this negative electrode and platinum vacuum evaporation glass (anode) were connected to the current potential measuring device (case rhe SMU238 type). Irradiating with imitation sunlight vertically, the current potential characteristic was measured and conversion efficiency was searched for. The conversion efficiency of the optoelectric transducer created in the example was shown in Table 3.

[0106]

[Table 2]

光電交換素子	TiO <sub>2</sub> 分散液	TiO <sub>2</sub> 塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	変換効率 (%)	
CA	A	16.5	4.9	比較例
CB-1	B-1	16.2	5.9	本發明
CB-2	B-2	16.3	5.7	本發明
CB-3	B-3	16.3	5.3	本發明
CB-4	B-4	16.3	5.8	本發明
CB-5	B-5	16.4	5.7	本發明
CC-1	C-1	16.2	6.9	本發明
CC-2	C-2	16.2	6.8	本發明
CC-3	C-3	16.3	6.4	本發明
CC-4	C-4	16.4	6.9	本發明
CC-5	C-5	16.3	6.7	本發明

[0107]The cell (CB-1 - CC-5) using titanium oxide of this invention is understood that conversion efficiency is high compared with the cell for comparison (CA). CB-1 equivalent to R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> of the general formula (1) having used especially the compound which is a hydrogen atom, CB-2, CB-4, and CB-5 have high conversion efficiency compared with CB-3. In comparison with the cell (CB-1 - CB-5) which does not contain a large drop child, and a cell (CC-1 - CC-5) including a large drop child, latter one has high conversion efficiency.

[0108]

[Effect of the Invention]When it uses for a dye sensitizing optoelectric transducer, the conversion efficiency of the titanium oxide particles manufactured by the method of this invention of this element improves. The dye sensitizing optoelectric transducer and photoelectric cell of this invention are that of \*\*\*\*\* for titanium oxide particles manufactured by the method of this invention, and their conversion efficiency is improving.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-261310  
(P2002-261310A)

(43) 公開日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 L 31/04		C 0 1 G 23/053	4 G 0 4 7
C 0 1 G 23/053		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 M 14/00		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2001-58403 (P2001-58403)

(22) 出願日 平成13年3月2日 (2001.3.2)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 塚原 次郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB05 CC03 CD03

5F051 AA14 GA04 GA06

5H032 AA06 AS16 AS19 EE16 EE17

(54) 【発明の名称】 酸化チタン微粒子の製造方法、光電変換素子及び光電池

(57) 【要約】

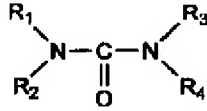
【課題】 光電変換素子に好適な酸化チタン微粒子の製造方法を提供し、さらに変換効率の優れる色素増感光電変換素子および光電池を提供する。

【解決手段】 酸化チタンゾルを特定の尿素化合物の存在下で加熱する工程を有する酸化チタン微粒子の製造方法およびこれを用いた光電変換素子および光電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタンゾルまたは酸化チタン前駆体を下記一般式(1)で表される尿素化合物の存在下で加熱する工程を有することを特徴とする酸化チタン微粒子の製造方法。

## 【化1】



式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、一級アミノ基、アルキルアミノ基、またはジアルキルアミノ基を表す。但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【請求項2】 一般式(1)における $R_3$ および $R_4$ がともに水素原子であることを特徴とする請求項2に記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項3】 尿素化合物の分子量が200以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項4】 尿素化合物が水溶性であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項5】 加熱する工程が、圧力容器を用いて150℃～300℃の温度で行われることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項6】 色素の吸着した半導体微粒子膜の層と導電性支持体とを少なくとも有する光電変換素子であって、該半導体微粒子膜の層に請求項1～5のいずれかの方法で製造された酸化チタン微粒子が用いられていることを特徴とする光電変換素子。

【請求項7】 半導体微粒子膜の層に平均粒子径100～400nmの酸化チタン微粒子が併用されていることを特徴とする請求項6に記載の光電変換素子。

【請求項8】 色素としてルテニウム錯体色素が用いられていることを特徴とする請求項6または7のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項9】 請求項6～8のいずれかに記載の光変換素子を用いた光電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化チタン微粒子の製造方法に関し、詳しくは色素で増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子に好ましく用いられる酸化チタン微粒子の製造方法に関する。さらに本発明は、上記製造方法で得られた酸化チタン微粒子を用いた光電変換素子及び光電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光電変換素子は、各種の光センサー、複写機、光発電装置に用いられている。光電変換素子には、金属を用いたもの、半導体を用いたもの、有機顔料や色素を用いたもの、あるいはこれらを組み合わせたものなどの様々な方式が実用化されている。

【0003】米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、国際公開WO98/50393号の各明細書および特開平7-249790号、特表平10-504521号の各公報には、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子（以後、色素増感光電変換素子と略す）、もしくはこれを製造するための材料および製造技術が開示されている。この方式の利点は酸化チタン微粒子を用いることができるため、安価な光電変換素子を提供できる点にある。酸化チタン微粒子の製造には、通常ゾル-ゲル法が好ましく用いられる。ゾル-ゲル法は当該分野においては広く知られた微粒子合成法であり、例えばバーンサイドらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419～2425頁等に詳しく記載されている。ゾル-ゲル法で製造された酸化チタン微粒子を色素増感光電変換素子に応用した例としては、バルベらの報告したジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティ、第80巻、第12号、3157～3171頁（1997年）が挙げられる。しかしながらこのような光電変換素子は作成したすべての素子について常に変換効率が高いとは限らず、なお一層の変換効率向上が望まれていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、色素増感光電変換素子に用いたときに、該素子の変換効率が向上する優れた酸化チタン微粒子の製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、該酸化チタン微粒子を用い変換効率の向上した色素増感光電変換素子およびそれを用いた光電池を提供することにある。

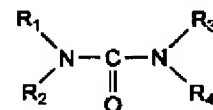
## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構成の酸化チタン微粒子の製造方法、光電変換素子及び光電池が提供され、本発明の上記目的が達成される。

1. 酸化チタンゾルまたは酸化チタン前駆体を下記一般式(1)で表される尿素化合物の存在下で加熱する工程を有することを特徴とする酸化チタン微粒子の製造方法。

## 【0006】

## 【化2】



【0007】式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリ-

ル基、一級アミノ基、アルキルアミノ基、またはジアルキルアミノ基を表す。但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ は、互いに結合して環を形成していてもよい。

2. 一般式(1)における $R_3$ および $R_4$ がともに水素原子であることを特徴とする上記2に記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

3. 尿素化合物の分子量が200以下であることを特徴とする上記1または2に記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

4. 尿素化合物が水溶性であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

5. 加熱する工程が、压力容器を用いて150℃～300℃の温度で行われることを特徴とする上記1～4のいずれかに記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

6. 酸化チタンゾルが、酸化チタン前駆体またはその錯体を加水分解して得られたものであることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

7. 酸化チタン前駆体が、ハロゲン化チタン及びオルトチタン酸エステルから選択された化合物であることを特徴とする上記6に記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

8. 色素の吸着した半導体微粒子膜の層と導電性支持体とを少なくとも有する光電変換素子であって、該半導体微粒子膜の層に上記1～7のいずれかの方法で製造された酸化チタン微粒子が用いられていることを特徴とする光電変換素子。

9. 酸化チタン微粒子の平均粒子径が、5～50nmであることを特徴とする上記8に記載の光電変換素子。

10. 半導体微粒子膜の層に平均粒子径100～400nmの酸化チタン微粒子が併用されていることを特徴とする上記9に記載の光電変換素子。

11. 色素としてルテニウム錯体色素が用いられていることを特徴とする上記8～10のいずれかに記載の光電変換素子。

12. 上記8～11のいずれかに記載の光電変換素子を用いた光電池。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳述する。

#### 〔1〕酸化チタン微粒子の製造法

本発明における酸化チタンの製造方法は、基本的にはゾルーゲル法に基づく方法である。ゾルーゲル法は、酸化チタン前駆体の加水分解、压力容器中での加熱処理、後処理の各工程を含む。本発明は、上記加水分解工程もしくは压力容器中の加熱処理工程において上記一般式

(1)で表される尿素化合物を添加することを特徴とする。

【0009】一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及

び $R_4$ は、各々独立して、水素原子；アルキル基、好ましくは炭素数1～6のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル等；アルケニル基、好ましくは炭素数2～6のアルケニル基、例えばビニル、アリルなど；アリール基、好ましくは炭素数6～10のアリール基、例えばフェニルなど；一級アミノ基；アルキルアミノ基、好ましくは炭素数1～6のアルキルアミノ基、例えばメチルアミノ、エチルアミノなど；またはジアルキルアミノ基、好ましくは炭素数2～6のジアルキルアミノ基、例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノなどを表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は、それぞれが連結して5～6員環を形成してもよい。これらの基はさらに置換基を有してもよい。

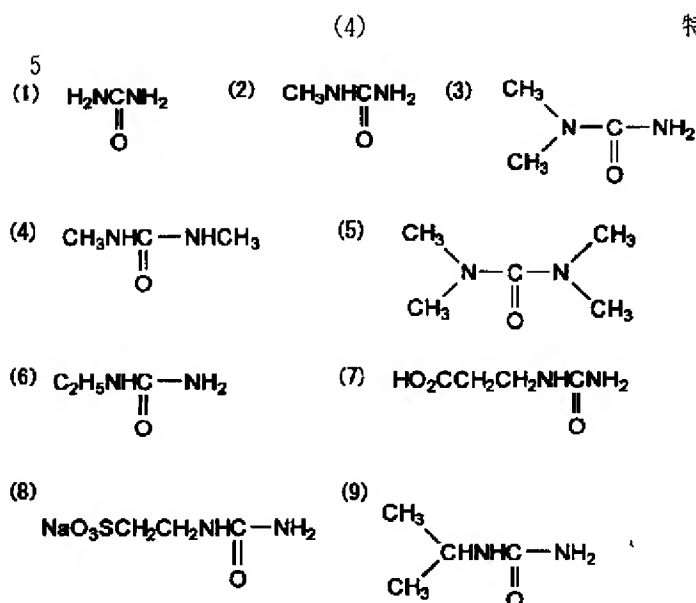
【0010】置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

【0011】一般式(1)で表される尿素化合物は水溶性であることが望まれる。このため、尿素化合物の分子量は200以下が好ましい。また、末端が無置換のもの、すなわち一般式(1)における $R_3$ および $R_4$ がともに水素原子であることも好ましい。また、水溶性を増すための置換基（例えばカルボキシ基およびその塩、スルホ基およびその塩、ヒドロキシル基、アミノ基など）を有することも同様に好ましい。尿素化合物の水に対する好ましい溶解度の範囲は、水100gに対して0.1g以上、好ましくは1g以上である。以下に一般式(1)で表される尿素化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

#### 【0012】

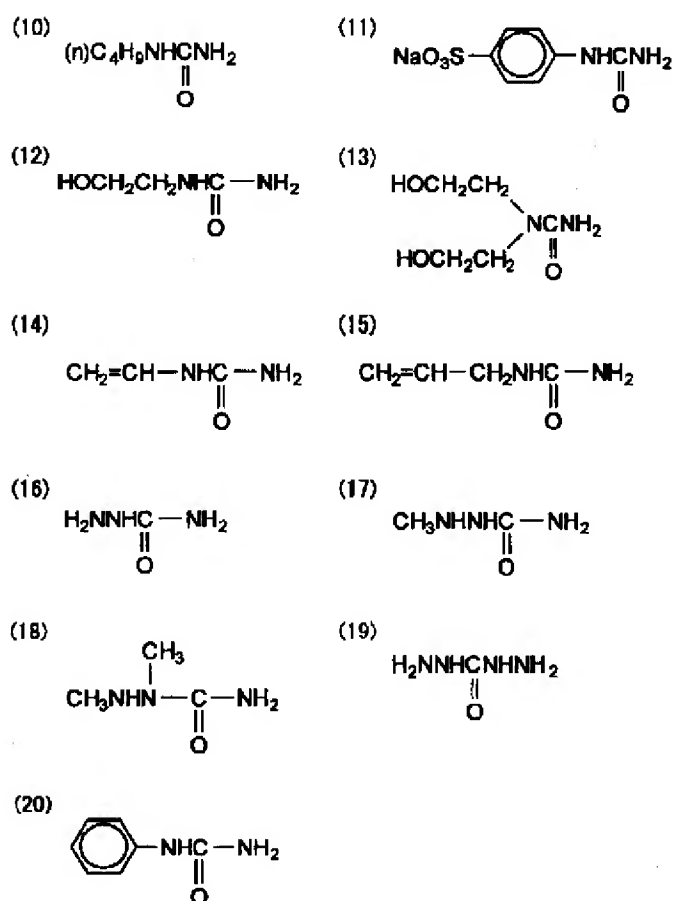
#### 【化3】





【0013】

\* \* 【化4】



【0014】本発明において、尿素化合物は加熱工程に存在していればよく、尿素化合物の添加時期は加水分解工程、圧力容器中での加熱工程のいずれでもよい。尿素化合物の添加量は、いずれの場合も反応液中の水100gに対して好ましくは0.1～20gであり、より好ましくは1～10gである。

【0015】次に酸化チタン微粒子の製造法について詳しく説明する。

〔酸化チタン前駆体の加水分解〕酸化チタン前駆体は加水分解により酸化チタンを生ずるものであり、例えばハロゲン化チタン（三塩化チタン、四塩化チタンなど）、オルトチタン酸エステル（オルトチタン酸メチル、オル

トチタン酸エチル、オルトチタン酸イソプロピル、オルトチタン酸ブチルなど）等が挙げられる。このうちオルトチタン酸エステルが好ましい。これらの前駆体は、加水分解に先だって各種の配位子（例えばアセチルアセトン、アミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、その他のアミン、ピリジンカルボン酸、酒石酸、シュウ酸、乳酸、グリコール酸、その他のヒドロキシカルボン酸など）と混合し、前駆体の錯体を形成し、該錯体を加水分解に用いてもよい。

【0016】上記前駆体もしくはその錯体は、水中にて加熱し加水分解する。加熱の温度は通常40℃～100℃であり、好ましくは60℃～90℃である。加熱時間は通常1～20時間であり、好ましくは2～10時間である。加水分解の際、反応を促進もしくは抑制するための添加剤を加えてもよい。このような添加剤の例としては酢酸、硫酸、硝酸、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキッド、前述の配位子等が挙げられる。この工程により、通常ゾル状の酸化チタン超微粒子分散物が得られる。

【0017】〔圧力容器中での加熱処理〕前記加水分解工程で得られた酸化チタンゾルを圧力容器（例えばチタン製オートクレーブ、ステンレス製オートクレーブ等）に移し、100℃～400℃好ましくは150℃～300℃に加熱する。オートクレーブは攪拌装置が付属しているのが好ましい。加熱時間は1～60時間であり、好ましくは5～30時間である。この工程により酸化チタンの分散物が得られる。酸化チタンの粒径は加熱温度、加熱時間、添加剤の種類、量によって変化し、平均粒径として通常5～50nmである。分散物は静置すると酸化チタンが沈降するのが普通である。

【0018】本発明では、この加熱処理工程において、前記一般式(1)で表される尿素化合物が存在していることが必須である。尿素化合物の存在により、上記加水分解工程で生成したゾル状の酸化チタン超微粒子が多孔質の酸化チタン微粒子に成長する。酸化チタン微粒子が多孔質であることにより、これを光電変換素子に用いると色素担持量が増加し光電変換特性が向上する。このような観点から、尿素化合物の加熱工程における存在量は、前記添加量と同じく、水100gに対して0.1～20gであることが好ましく、より好ましくは1～10gである。

【0019】〔後処理〕加熱工程で得られた酸化チタン分散物は、後処理によって濃縮または溶媒置換される。使用目的に応じて最終的には乾燥粉末、水分散液、水分散ペースト、有機溶媒分散液、あるいは有機溶媒分散ペーストを調製する。濃縮の方法としては、静置または遠心分離に引き続くデカンテーションによる方法、水の減圧留去法等がある。溶媒置換の方法は、遠心分離、デカンテーション、溶媒添加を繰り返す方法が一般的であ

る。ペーストを得るための増粘剤としては、各種のポリマー（例えばポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸およびその塩、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリルアミドなど）、多糖類、ゼラチン、各種の低分子増粘剤（シトロネロール、ネロール、テルピネオールなど）が好ましい。水分散液、水分散ペースト、有機溶媒分散液、有機溶媒分散ペーストにおける酸化チタンの含量は1～40%が好ましく、10～30%がより好ましい。

#### 10 【0020】〔2〕光電変換素子

次に本発明の方法で製造された酸化チタンの用途である光電変換素子について詳しく説明する。本発明の光電変換素子は、色素の吸着した半導体微粒子膜の層と導電性支持体とを少なくとも有し、該半導体微粒子膜の層に上記本発明の方法で製造された酸化チタン微粒子が用いられていることを特徴とする本発明の光電変換素子は、好ましくは図1に示すように、導電層10、下塗層60、感光層20、電荷輸送層30、対極導電層40の順に積層し、該感光層20を色素22によって増感された酸化チタン微粒子21とこの酸化チタン微粒子21の間の空隙に浸透した電荷輸送材料23とから構成する。ここで、感光層20が半導体微粒子膜の層（以下「半導体微粒子層」ともいう）に相当し、酸化チタン微粒子21の全部または一部に本発明の方法で製造された酸化チタン微粒子が用いられる。電荷輸送材料23は、電荷輸送層30に用いる材料と同じ成分からなる。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10および／または対極導電層40の下地として、基板50を設けてもよい。以下本発明では、導電層10および任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40および任意で設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。本発明においては、感光層20は光散乱性の異なる複数の層から成っている。なお、図1中の導電層10、対極導電層40、基板50は、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40a、透明基板50aであっても良い。この光電変換素子を外部負荷に接続して電氣的仕事をさせる目的（発電）で作られたものが光電池であり、光学的情報のセンシングを目的に作られたものが光センサーである。光電池のうち、電荷輸送材料23が主としてイオン輸送材料からなる場合を特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。

#### 【0021】(A) 導電性支持体

導電性支持体は、(1)導電層の単層、または(2)導電層および基板の2層からなる。強度や密封性が十分に保たれるような導電層を使用すれば、基板は必ずしも必要でない。

【0022】(1)の場合、導電層として金属のように十分な強度が得られ、かつ導電性があるものを用いる。

【0023】(2)の場合、感光層側に導電剤を含む導電層を有する基板を使用することができる。好ましい導

電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）が挙げられる。導電層の厚さは0.02~10 $\mu$ m程度が好ましい。

【0024】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲は100 $\Omega$ /□以下であり、さらに好ましくは40 $\Omega$ /□以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常0.1 $\Omega$ /□程度である。

【0025】導電性支持体側から光を照射する場合には、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは、光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であるのが好ましく、70%以上が特に好ましい。

【0026】透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布または蒸着等により形成したものが好ましい。なかでもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが好ましい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子または太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオタクチックポリステレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAr）、ポリスルホン（PSF）、ポリエステルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ等がある。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラスまたはプラスチックの支持体1 $m^2$ 当たり0.01~100gとするのが好ましい。

【0027】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウムおよび銀が好ましい。金属リードは、透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドーピングした酸化スズ、またはITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置するのも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は好ましくは10%以内、より好ましくは1~5%とする。

#### 【0028】（B）感光層

本発明において色素吸着前の半導体微粒子層を半導体微粒子層といい、色素吸着後の半導体微粒子層を感光層という。本発明の光変換素子においては、半導体微粒子層を構成する酸化チタン微粒子の全部または一部に本発明の方法で製造された酸化チタン微粒子が用いられる。

#### （1）感光層

感光層において、酸化チタン微粒子は、いわゆる感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い、電子と正孔を生ずる。色素増感された半導体微粒子では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、酸化チタン微粒子はこの電子を受け取り、伝達する役割を担う。酸化チタンは光励起下で伝導体電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体である。

10 【0029】本発明者らの検討によれば、本発明の方法で製造された酸化チタン微粒子（平均粒径5~50nm）と粒径100~400nmの酸化チタン粒子（大粒子）を混合して用いると変換効率が高いことが明らかとなった。従って、用いる酸化チタンはこのような構成であることが好ましい。本発明の方法で製造された酸化チタン微粒子の酸化チタン粒子全体に占める比率は30~95%が好ましく、60~90%がより好ましい。

#### 【0030】（2）半導体微粒子層

20 半導体微粒子（酸化チタン粒子）を導電性支持体上に塗布するには、湿式の製膜方法が比較的に有利である。湿式の製膜方法としては、塗布法、印刷法が代表的である。半導体微粒子の分散液を作製する方法としては、前述の方法の他に、粉末を乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉砕しながら分散する方法もある。

30 【0031】分散媒としては、水または各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が挙げられる。分散の際、必要に応じて例えばポリエチレングリコールのようなポリマー、界面活性剤、酸、またはキレート剤等を分散助剤として用いてもよい。ポリエチレングリコールの分子量を変えることで、剥がれにくい膜を形成したり、分散液の粘度が調節可能となるので、ポリエチレングリコールを添加することは好ましい。

40 【0032】塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして、特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピニング法やスプレー法も好ましい。湿式印刷方法としては、凸版、オフセットおよびグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。

50 【0033】半導体微粒子の分散液の粘度は半導体微粒子の種類や分散性、使用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大きく左右される。高粘度液（例えば0.01~500Poise）ではエクストルージョン法、キャス

ト法、スクリーン印刷法等が好ましい。また低粘度液（例えば0.1Poise以下）ではスライドホッパー法、ワイヤーバー法またはスピン法が好ましく、均一な膜にすることが可能である。なおある程度の塗布量があれば低粘度液の場合でもエクストルージョン法による塗布は可能である。このように塗布液の粘度、塗布量、支持体、塗布速度等に応じて、適宜湿式製膜方法を選択すればよい。

【0034】多層塗布をする場合は同時に多層を塗布してもよく、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0035】一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1~100 $\mu\text{m}$ である。太陽電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは1~30 $\mu\text{m}$ が好ましく、2~25 $\mu\text{m}$ がより好ましい。半導体微粒子の総塗布量は支持体1 $\text{m}^2$ 当たり0.5~100gが好ましく、5~50gがより好ましい。

【0036】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱温度の範囲は40℃~700℃であり、より好ましくは100℃~600℃である。また加熱時間は10分~10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くため、好ましくない。またコストの観点からもできる限り低温であるのが好ましい。低温化は、先に述べた5nm以下の小さい半導体微粒子の併用や鉱酸の存在下での加熱処理等により可能となる。重層構成の感光層を得るために塗布と加熱処理を順次繰り返し行っても良い。

【0037】加熱処理後半導体微粒子の表面積を増大させたり、半導体微粒子近傍の純度を高め、色素から半導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理や三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0038】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子の層を支持体上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0039】(3) 色素

感光層に用いる増感色素は、可視域や近赤外域に吸収を

有し、半導体を増感しうる化合物なら任意に用いることができるが、有機金属錯体色素、メチン色素、ポルフィリン系色素またはフタロシアニン系色素が好ましい。また、光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を併用または混合することができる。この場合、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、併用または混合する色素とその割合を選ぶことができる。

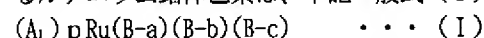
【0040】こうした色素は半導体微粒子の表面に対して吸着能力の有る適当な結合基（interlocking group）を有しているのが好ましく、本発明のように使用する粒径の幅が大きい場合はそれぞれの表面に等しく吸着されるため、特に好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OH基、SO<sub>3</sub>H基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基または-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基のような酸性基、あるいはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートまたは $\alpha$ -ケトエノレートのような $\pi$ 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基（カルボキシル基）、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基（ホスホニル基）または-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基（ホスホリル基）が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0041】以下、感光層に用いる好ましい増感色素を具体的に説明する。

(a) 有機金属錯体色素

色素が金属錯体色素である場合、金属フタロシアニン色素、金属ポルフィリン色素またはルテニウム錯体色素が好ましく、ルテニウム錯体色素が特に好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、国際公開W098/50393号、特開2000-26487号等に記載の錯体色素が挙げられる。

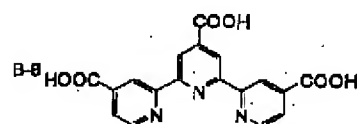
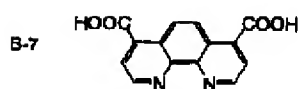
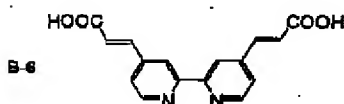
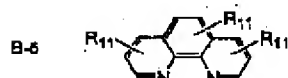
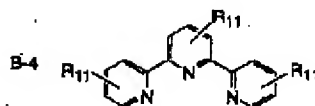
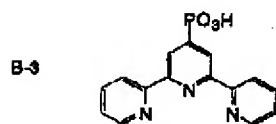
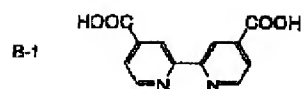
【0042】さらに本発明で好ましく用いることができるルテニウム錯体色素は、下記一般式(I)：



により表されるのが好ましい。一般式(I)中、Arは1または2座の配位子を表し、Cl、SCN、H<sub>2</sub>O、Br、I、CN、NCOおよびSeCN、ならびに $\beta$ -ジケトン類、シュウ酸およびジチオカルバミン酸の誘導体からなる群から選ばれた配位子が好ましい。pは0~3の整数である。B-a、B-bおよびB-cは、それぞれ独立に、下記式B-1~B-10：

【0043】

【化5】



【0044】（ただし、 $R_{11}$  は水素原子または置換基を表し、置換基としてはたとえば、ハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数7～12の置換または無置換のアラルキル基、炭素原子数6～12の置換または無置換のアリール基、あるいは前述の酸性基（これらの酸性基は塩を形成していてもよい）やキレート化基が挙げられ、アルキル基およびアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリール基およびアラルキル基のアリール部分は単

環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。）により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。有機配位子であるB-a、B-bおよびB-cは、同一でも異なってもよく、有機配位子の数は1～3のいずれでもよい。

【0045】有機金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】

【化6】

(A<sub>1</sub>)<sub>p</sub>Ru(B-a)(B-b)(B-c) . . . (1)

	A <sub>1</sub>	p	B-a	B-b	B-c	R <sub>11</sub>
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-6	—	—	—
R-11	CN	3	B-6	—	—	—
R-12	SCN	1	B-2	B-8	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

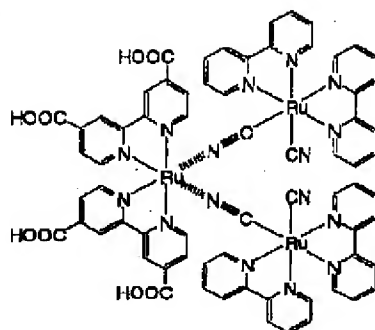
【0047】

【化7】

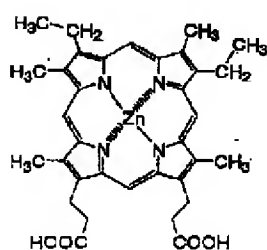
17

18

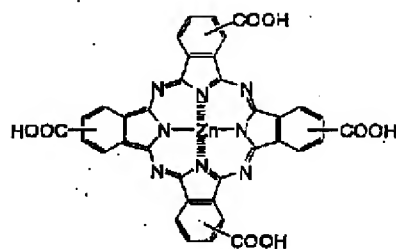
R-14



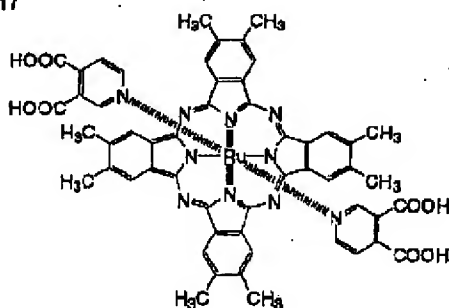
R-15



R-16



R-17



# 【0048】 (b) メチン色素

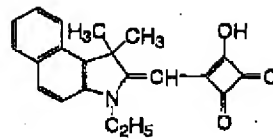
本発明に使用する色素の好ましいメチン色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素などのポリメチン色素である。本発明で好ましく用いられるポリメチン色素の例は、特開平11-35836号、特開平11-67285号、特開平11-86916号、特開平11-97725号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214

730号、特開平11-214731号、特開平11-238905号、特開2000-26487号、欧州特許892411号、同911841号および同991092号の各明細書に記載の色素である。好ましいメチン色素の具体例を下に示す。

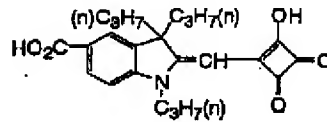
# 【0049】

# 【化8】

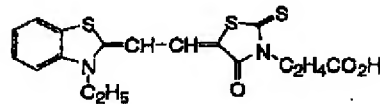
M-1



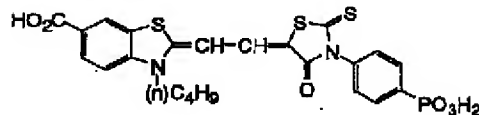
M-2



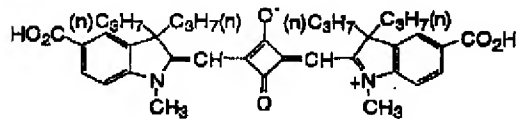
M-3



M-4



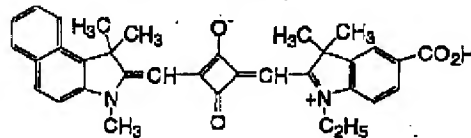
M-5



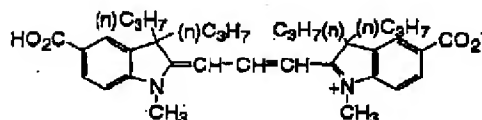
【0050】

\* \* 【化9】

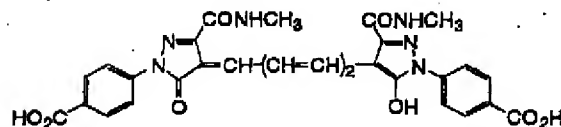
M-6



M-7



M-8



【0051】(4) 半導体微粒子への色素の吸着  
半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に  
良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸  
漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法  
を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ  
法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。浸

漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開  
平7-249790号に記載されているように加熱還流して行っ  
てもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー  
法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カー  
テン法、スピン法、スプレー法等がある。また、インク  
ジェット法等によって色素を画像状に塗布し、この画像

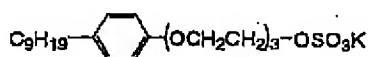
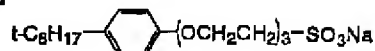


そのものを光電変換素子とすることもできる。色素を溶解する溶媒として好ましいのは、例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、*t*-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセタミド等）、*N*-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0052】色素の全吸着量は、多孔質半導体電極基板の単位面積（1 $\text{m}^2$ ）当たり0.01~100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01~1mmolの範囲であるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多すぎると半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。色素の吸着量を増大させるためには、吸着前に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さずに、半導体電極基板の温度が60~150℃の間で素早く色素の吸着操作を行うのが好ましい。また、色素間の凝集などの相互作用を低減する目的で、無色の化合物を色素に添加し、半導体微粒子に共吸着させてもよい。この目的で有効な化合物は界面活性な性質、構造をもった化合物であり、例えば、カルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばケノデオキシコール酸）や下記の例のようなスルホン酸塩類が挙げられる。

【0053】

【化10】



40

【0054】未吸着の色素は、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのが好ましい。色素を吸着した後にアミン類や4級塩を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-*t*-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられ、好ましい4級塩としてはテトロブチルアンモニウムヨード、テトラヘキシルアンモニウムヨード等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0055】(C) 電荷輸送層

電荷輸送層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する層である。本発明で用いることのできる代表的な電荷輸送材料の例としては、(i) イオン輸送材料として、酸化還元対のイオンが溶解した溶液（電解液）、酸化還元対の溶液をポリマーマトリックスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質、さらには固体電解質が挙げられ、これら電解質を含む組成物（電解質組成物）を電荷輸送層に用いることができる。また、イオンがかかわる電荷輸送材料のほかに、(ii) 固体中のキャリア移動がかかわる電荷輸送材料として、電子輸送材料や正孔（ホール）輸送材料を用いることもできる。これらの電荷輸送材料は、併用することができる。

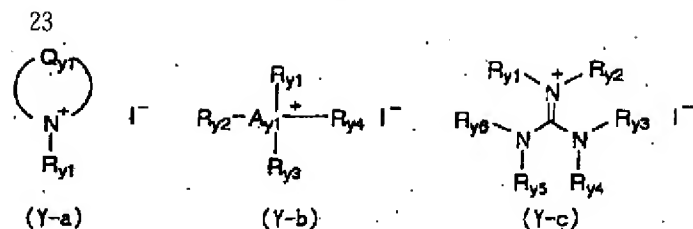
【0056】(1) 熔融塩電解質

熔融塩電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から特に好ましい。熔融塩電解質とは、室温において液状であるか、または低融点の電解質であり、例えばW095/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁（1997年）等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知の電解質を挙げることができる。100℃以下、特に室温付近において液状となる熔融塩が好ましい。

【0057】好ましく用いることのできる熔融塩としては、下記一般式（Y-a）、（Y-b）及び（Y-c）のいずれかにより表されるものが挙げられる。

【0058】

【化11】



【0059】一般式 (Y-a) 中、 $Q_{y1}$  は窒素原子と共に 5 又は 6 員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。 $Q_{y1}$  は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる 1 種以上の原子により構成されるのが好ましい。 $Q_{y1}$  により形成される 5 員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、インドール環またはピロール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。 $Q_{y1}$  により形成される 6 員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又は

【0060】一般式 (Y-b) 中、 $A_{y1}$  は窒素原子又はリン原子を表す。

【0061】一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中の  $R_{y1} \sim R_{y6}$  は、それぞれ独立に、置換又は無置換のアルキル基 (好ましくは炭素原子数 1~24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、*t*-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、或いは置換又は無置換のアルケニル基 (好ましくは炭素原子数 2~24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等) を表し、より好ましくは炭素原子数 2~18 のアルキル基又は炭素原子数 2~18 のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数 2~6 のアルキル基である。

【0062】また、一般式 (Y-b) 中の  $R_{y1} \sim R_{y4}$  のうち 2 つ以上が互いに連結して  $A_{y1}$  を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式 (Y-c) 中の  $R_{y1} \sim R_{y6}$  のうち 2 つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0063】一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中の  $Q_{y1}$  及び  $R_{y1} \sim R_{y6}$  は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 等)、シアノ基、アルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ

基、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等)、アリーロキシ基 (フェノキシ基等)、アルキルチオ基 (メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基 (エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基 (エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基 (アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基 (メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基 (アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基 (メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基 (ジエチルホスホニル基等)、アミド基 (アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基 (N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基 (フェニル基、トルイル基等)、複素環基 (ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基 (ビニル基、1-プロペニル基等)、シリル基、シリルオキシ基等が挙げられる。

【0064】一般式 (Y-a)、(Y-b) 又は (Y-c) により表される化合物は、 $Q_{y1}$  又は  $R_{y1} \sim R_{y6}$  を介して多量体を形成してもよい。

【0065】これらの溶融塩は、単独で使用しても、2 種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン ( $Cl^-$ 、 $Br^-$  等)、 $SCN^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $Ph_4B^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$  等が好ましい例として挙げられ、 $SCN^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$  又は  $BF_4^-$  であるのがより好ましい。また、LiI など他のヨウ素塩や  $CF_3COOLi$ 、 $CF_3COONa$ 、 $LiSCN$ 、 $NaSCN$  などのアルカリ金属塩を添加することもできる。アルカリ金属塩の添加量は、0.02~2 質量%程度であるのが好ましく、0.1~1 質量%がさらに好ましい。

【0066】本発明で好ましく用いられる溶融塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。

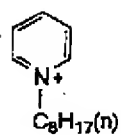
【0067】

【化12】

25

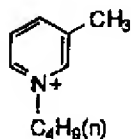
26

(Y1)

 $X^-$ 

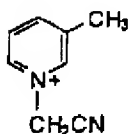
- Y1-1  $X=I$   
 Y1-2  $X=BF_4$   
 Y1-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$   
 Y1-4  $X=PF_6$

(Y2)

 $X^-$ 

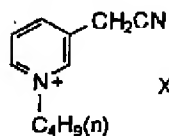
- Y2-1  $X=I$   
 Y2-2  $X=BF_4$   
 Y2-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$   
 Y2-4  $X=CF_3COO^-$   
 Y2-5  $X=SCN$   
 Y2-6  $X=CF_3SO_3$

(Y3)

 $X^-$ 

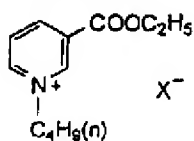
- Y3-1  $X=I$   
 Y3-2  $X=BF_4$   
 Y3-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y4)

 $X^-$ 

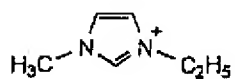
- Y4-1  $X=I$   
 Y4-2  $X=BF_4$   
 Y4-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y5)

 $X^-$ 

- Y5-1  $X=I$   
 Y5-2  $X=BF_4$   
 Y5-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y6)

 $X^-$ 

- Y6-1  $X=I$   
 Y6-2  $X=BF_4$   
 Y6-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$   
 Y6-4  $X=Br$   
 Y6-5  $X=CF_3COO^-$   
 Y6-6  $X=SCN$   
 Y6-7  $X=CF_3SO_3$

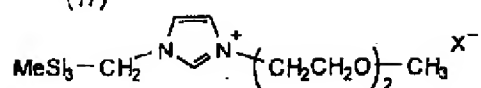
【0068】

【化13】

27

28

(Y7)

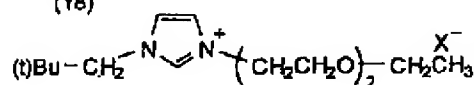


Y7-1 X=I

Y7-2 X=BF<sub>4</sub>Y7-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y7-4 X=CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

Y7-5 X=SCN

(Y8)



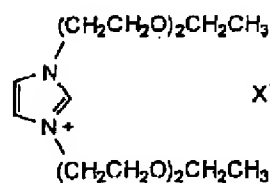
Y8-1 X=I

Y8-2 X=BF<sub>4</sub>Y8-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y8-4 X=PF<sub>6</sub>Y8-5 X=CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

Y8-6 X=SCN

Y8-7 X=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

(Y9)



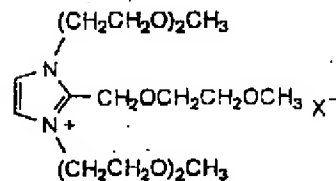
Y9-1 X=I

Y9-2 X=BF<sub>4</sub>Y9-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y9-4 X=CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

Y9-5 X=SCN

Y9-6 X=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

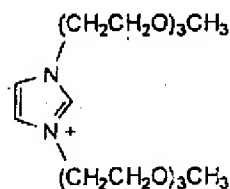
(Y10)



Y10-1 X=I

Y10-2 X=BF<sub>4</sub>Y10-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y11)

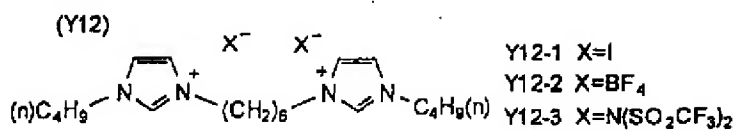


Y11-1 X=I

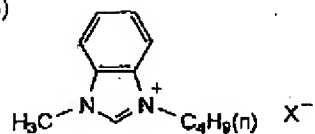
Y11-2 X=BF<sub>4</sub>Y11-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

29

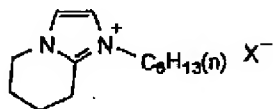
30



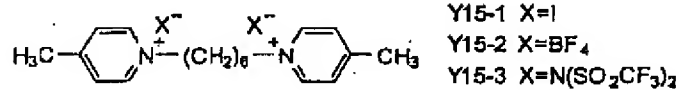
(Y13)



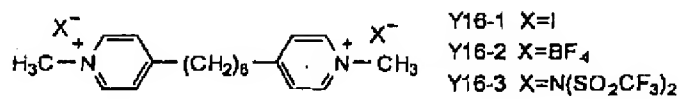
(Y14)



(Y15)

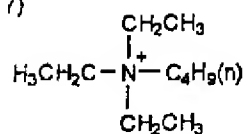


(Y16)



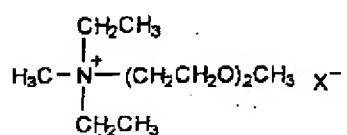
【0070】

【化15】

31  
(Y17)

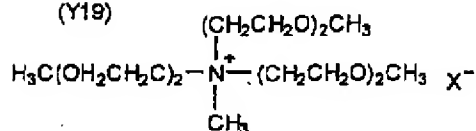
Y17-1 X=I  
Y17-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y17-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
Y17-4 X=PF<sub>6</sub>

(Y18)



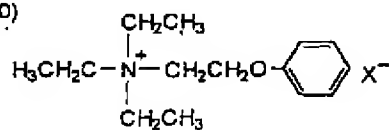
Y18-1 X=I  
Y18-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y18-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y19)



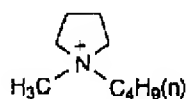
Y19-1 X=I  
Y19-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y19-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
Y19-4 X=CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>  
Y19-5 X=SCN<sup>-</sup>  
Y19-6 X=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

(Y20)



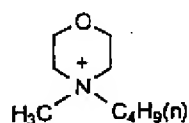
Y20-1 X=I  
Y20-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y20-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y21)

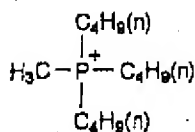


Y21-1 X=I  
Y21-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y21-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y22)

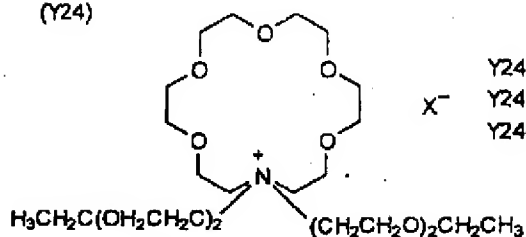


Y22-1 X=I  
Y22-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y22-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

33  
(Y23)

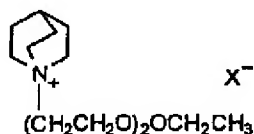
Y23-1 X=I  
Y23-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y23-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y24)



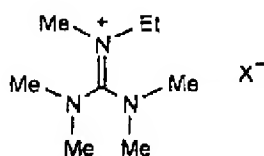
Y24-1 X=I  
Y24-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y24-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y25)



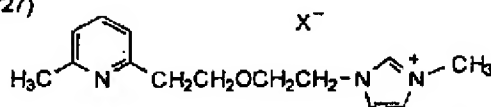
Y25-1 X=I  
Y25-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y25-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y26)



Y26-1 X=I  
Y26-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
Y26-3 X=BF<sub>4</sub>  
Y26-4 X=PF<sub>6</sub>

(Y27)

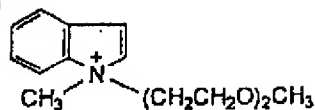


Y27-1 X=I  
Y27-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
Y27-3 X=BF<sub>4</sub>  
Y27-4 X=CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>  
Y27-5 X=SCN  
Y27-6 X=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

【0072】

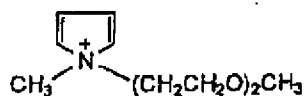
\* \* 【化17】

(Y28)



Y28-1 X=I  
Y28-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y28-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y29)



Y29-1 X=I  
Y29-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y29-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

【0073】上記溶融塩電解質は常温で溶融状態であるものが好ましく、溶媒を用いない方が好ましい。後述する溶媒を添加しても構わないが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのが特に好ましい。また、塩のうち、50質量%以上がヨウ素塩であることが好ましい。

【0074】上記電解質組成物にはヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

【0075】(2) 電解液

電荷輸送層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、

溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質は $I_2$ とヨウ化物の組み合わせ（ヨウ化物としては $LiI$ 、 $NaI$ 、 $KI$ 、 $CsI$ 、 $CaI_2$ などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨダイド、ピリジニウムヨダイド、イミダゾリウムヨダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など）、 $Br_2$ と臭化物の組み合わせ（臭化物としては $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 $KBr$ 、 $CsBr$ 、 $CaBr_2$ などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩など）のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノ-キノンなどを用いることができる。この中でも $I_2$ と $LiI$ やピリジニウムヨダイド、イミダゾリウムヨダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。

【0076】好ましい電解質濃度は0.1M以上10M以下であり、さらに好ましくは0.2M以上4M以下である。また、電解液にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。

【0077】電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリア濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジオキサソ、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などが挙げられ、これらを混合して用いることもできる。

【0078】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12)3157-3171(1997)に記載されているようなtert-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2, 6-エールチジン等の塩基性化合物を前述の熔融塩電解質や電解液に添加す

ることが好ましい。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05M以上2M以下である。

### 【0079】(3) ゲル電解質

本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法により、前述の熔融塩電解質や電解液をゲル化（固体化）させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、“Polymer Electrolyte Reviews-1 および 2” (J.R. MacCallumとC.A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合は工業科学雑誌 (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.), 46,779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111,5542(1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35,1949(1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997,545に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。電解液をゲル化した例は特開平11-185863号公報に、熔融塩電解質をゲル化した例は特開2000-58140号公報に記載されており、本発明にも適用できる。

【0080】また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、アミノ基、含窒素複素環（例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環など）であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬（例えば、ハロゲン化アルキル類、ハロゲン化アラルキル類、スルホン酸エステル類、酸無水物、酸クロライド類、イソシアネート化合物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル基含有化合物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基含有化合物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基含有化合物など）であり、特開2000-17076号公報、同2000-86724号公報に記載されている架橋技術も適用できる。

### 【0081】(4) 正孔輸送材料

本発明では、熔融塩などのイオン伝導性電解質の代わりに、有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた固体の正孔輸送材料を使用することができる。

#### (a) 有機正孔輸送材料

本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、J. Hagen et al., Synthetic Metal 89(1997)215-220, Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585およびW097/10617、特開昭59-194393号公報、特開平5-234681号公報、米国特許第4, 923, 774号、特開平4-308688号公報、米国特許



第4, 764, 625号、特開平3-269084号公報、特開平4-129271号公報、特開平4-175395号公報、特開平4-264189号公報、特開平4-290851号公報、特開平4-364153号公報、特開平5-25473号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-320634号公報、特開平6-1972号公報、特開平7-138562号公報、特開平7-252474号公報、特開平11-144773号公報等に示される芳香族アミン類や、特開平11-149821号公報、特開平11-148067号公報、特開平11-176489号公報等に記載のトリフェニレン誘導体類を好ましく用いることができる。また、Adv. Mater. 1997, 9, NO. 7, p557, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No. 3, p303-307, JACS, Vol. 120, NO. 4, 1998, p664-672等に記載されているオリゴチオフェン化合物、K. Murakoshi et al., Chem. Lett. 1997, p471に記載のポリピロール、

“Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4” (NALWA著、WILEY出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。

【0082】正孔(ホール)輸送材料にはNature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-プロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を添加したり、酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うために $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ のような塩を添加しても構わない。

【0083】(b) 無機正孔輸送材料  
無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。この目的のp型無機化合物半導体は、バンドギャップが2eV以上であることが好ましく、さらに2.5eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素の正孔を還元できる条件から、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5eV以上5.5eV以下であることが好ましく、さらに4.7eV以上5.3eV以下であることが好ましい。好ましいp型無機化合物半導体は一価の銅を含む化合物半導体であり、一価の銅を含む化合物半導体の例としてはCuI, CuSCN, CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, CuS, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>などが挙げられる。この中でもCuIおよびCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。このほかのp型無機化合物半導体として、GaP, NiO, CoO, FeO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を用いることができる。

#### 【0084】(5) 電荷輸送層の形成

電荷輸送層の形成方法に関しては2通りの方法が考えられる。1つは感光層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷輸送層を挟み込む方法である。もう1つは感光層上に直接、電荷輸送層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0085】前者の場合、電荷輸送層の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセス、または常圧より低い圧力にして間隙の気相を液相に置換する真空プロセスを利用できる。

【0086】後者の場合、湿式の電荷輸送層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏洩防止措置を施すことになる。またゲル電解質の場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法があり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもできる。電解液のほか湿式有機正孔輸送材料やゲル電解質を付与する方法としては、前述の半導体微粒子層や色素の付与と同様の方法を利用できる。

【0087】固体電解質や固体の正孔(ホール)輸送材料の場合には真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷輸送層を形成し、その後対極を付与することもできる。有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができる。無機固体化合物の場合も、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解析出法、無電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

#### 【0088】(D) 対極

対極は前記の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電材としては、金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等)、炭素、または導電性金属酸化物(インジウムスズ複合酸化物、フッ素ドープ酸化スズ、等)が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウムを対極層として好ましく使用することができる。対極の好ましい支持基板の例は、ガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電剤を塗布または蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、3nm~10μmが好ましい。対極層の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては50Ω/□以下であり、さらに好ましくは20Ω/□以下である。

【0089】導電性支持体と対極のいずれか一方または両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明であれば良い。発電効率の向上の観点からは、導電性支持体を透明にして、光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような対極としては、金

属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

【0090】対極は、電荷輸送層上に直接導電材を塗布、メッキまたは蒸着（PVD、CVD）するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付けられればよい。また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質および設置方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体の場合と同じである。

#### 【0091】（E）その他の層

対極と導電性支持体の短絡を防止するため、予め導電性支持体と感光層の間に緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として塗設しておくことが好ましく、電荷輸送層に電子輸送材料や正孔輸送材料を用いる場合は、特に有効である。下塗り層として好ましいのは $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ であり、さらに好ましくは $\text{TiO}_2$ である。下塗り層は、例えばElectrochim. Acta 40, 643-652(1995)に記載されているスプレーパイロリシス法、スパッタ法等により塗設することができる。下塗り層の好ましい膜厚は5～1000nmであり、10～500nmがさらに好ましい。

【0092】また、電極として作用する導電性支持体と対極の一方または両方の外側表面、導電層と基板の間または基板の中間に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けても良い。これらの機能性層の形成には、その材質に応じて塗布法、蒸着法、貼り付け法等を用いることができる。

【0093】（F）光電変換素子の内部構造の具体例  
上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。図2～図9に本発明に好ましく適用できる光電変換素子の内部構造を例示する。

【0094】図2は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と、電荷輸送層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造となっている。図3は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30および対極導電層40をこの順で設け、さらに支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4は、支持基板50上にさらに導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷輸送層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを、金属リード11側を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10a（または40a）を設けたもの1組の間に下塗り層60と感光層20と電荷輸送層30とを介在させたものであり、両面から光

が入射する構造である。図6は、透明基板50a上に透明導電層10a、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30および対極導電層40を設け、この上に支持基板50を配置したものであり導電層側から光が入射する構造である。図7は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷輸送層30および透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷輸送層30および透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。図9は、支持基板50上に導電層10を設け、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに固体の電荷輸送層30を設け、この上に一部対極導電層40または金属リード11を有するものであり、対極側から光が入射する構造となっている。

#### 【0095】〔2〕光電池

本発明の光電池は、上記光電変換素子に外部負荷で仕ことをさせるようにしたものである。光電池のうち、電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなる場合を、特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。光電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体および対極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のもので良い。本発明の光電変換素子を太陽電池に適用する場合、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。また、本発明の色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型モジュール構造等が知られており、本発明の色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所および環境により、適宜これらのモジュール構造を選択できる。具体的には、特開2000-268892に記載の構造や態様とすることが好ましい。

#### 【0096】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

##### 実施例1

（1）比較用酸化チタン粒子分散液の調製

水360g、酢酸12gを混合した液に25℃にてオル

トチタン酸テトライソプロピル（和光純薬製）62gを一気に添加し1時間攪拌した。濃硝酸6mlを加え80℃にて4時間攪拌した。得られた酸化チタンゾルのうち50mlをステンレス製オートクレーブに移し替え、240℃で16時間攪拌した。得られた酸化チタン分散物を15000回転で30分間遠心分離した。デカンテーションで上澄みを除き、ポリエチレングリコール（分子量20000、和光純薬製）0.3g、水11gを加えて溶解した。さらにエタノール1g、濃硝酸0.4mlを加え、比較用酸化チタン分散液（A）を得た。（A）の酸化チタン含有量は15%、X線回折法により求めた平均粒径は16nmであった。

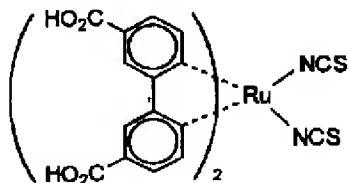
【0097】（2）本発明の酸化チタン分散液の調製  
はじめに水360gに対し、表1に示した通りに尿素化合物を添加する以外は上記（1）と同様にして酸化チタ\*

TiO <sub>2</sub> 分散液	尿素化合物		粒子B添加量
	例示化合物	使用量	
A	—	—	—
B-1	(1)	9.0g	—
B-2	(3)	13.2g	—
B-3	(4)	13.2g	—
B-4	(12)	15.6g	—
B-5	(16)	11.3g	—
C-1	(1)	9.0g	0.4g
C-2	(3)	13.2g	0.4g
C-3	(4)	13.2g	0.4g
C-4	(12)	15.6g	0.4g
C-5	(16)	11.3g	0.4g

【0100】2. 色素を吸着した酸化チタン電極の作成  
フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス（日本板硝子製、表面抵抗は約10Ω/cm<sup>2</sup>）を11枚用意し、その導電面側に上記で得た塗布液（A）、B-1～5、およびC-1～5を、それぞれドクターブレードを用いて塗布した。25℃で30分間乾燥した後、電気炉（ヤマト科学製マッフル炉FP-32型）で450℃にて30分間焼成した。塗布、焼成前後の重量変化より単位面積あたりの塗布量を計算で求めた。焼成後、下記の色素（A）0.3ミリモル/lを含む吸着液に16時間浸漬した。吸着温度は25℃、吸着液の溶媒はエタノール、t-ブタノール、アセトニトリルの1:1:2（体積比）混合物である。色素の染着した酸化チタン電極をエタノール、アセトニトリルで順次洗浄した。

【0101】

【化18】



【0102】このときの色素担持量を測定したところ、

\*ン分散液B-1～B-5を調製した。酸化チタン含量、粒径ともに比較用分散液と同じであった。

【0098】（3）大粒子を含む本発明の酸化チタン分散液の調製

前記B-1～B-5と同様の方法で調製した酸化チタン分散液に対し、関東化学製アナターゼ型TiO<sub>2</sub>（粒子B：平均粒径100nm～300nm）0.4g、水2.5ml、およびポリエチレングリコール（分子量20000、和光純薬製）0.06gを加えた。この液を45℃で3時間攪拌して十分に混合し、塗布液C-1～C-5を得た。C-1～C-5における本発明の酸化チタン粒子と酸化チタン粒子Cとの混合比は重量比にして5:1である。

【0099】

【表1】

塗布液（A）よりなる酸化チタン電極では $8 \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>2</sup>であり、一方、塗布液（B-1）よりなる酸化チタン電極では $1.1 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>2</sup>と、色素担持量が増加していることがわかった。

【0103】3. 光電変換素子の作成

上述のようにして作成した色素増感酸化チタン電極基板（2cm×2cm）をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた（図1参照）。次に、両ガラスの隙間に毛细管現象を利用して電解液（ヨウ化1, 3-ジメチルイミダゾリウム0.65モル/リットル、ヨウ素0.05モル/リットル、t-ブチルピリジン0.1モル/lのアセトニトリル溶液）をしみこませて酸化チタン電極中に導入することにより、表2に示す光電変換素子CA、CB-1～CB-5、CC-1～CC-5を得た。

【0104】本実施例により、図10に示したとおり、導電性ガラス1（ガラス2上に導電剤層3が設けられたもの）、色素を吸着させた酸化チタン電極4、電解液5、白金層6およびガラス7が順に積層された光電変換素子が作成された。

【0105】4. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ製）の光を分光フィルター（Oriental社製AM1.5）を通すことにより模擬太陽光を発生させた。この光の強度は垂直面において98mW/cm<sup>2</sup>であった。光電気化学電池の導電性ガラスの端

部に銀ペーストを塗布して負極とし、この負極と白金蒸着ガラス（正極）を電流電圧測定装置（ケースレーSMU 238型）に接続した。模擬太陽光を垂直に照射しながら、電流電圧特性を測定し、変換効率を求めた。表3に\*

\*は実施例で作成された光電変換素子の変換効率を示した。

【0106】

【表2】

光電変換素子	TiO <sub>2</sub> 分散液	TiO <sub>2</sub> 塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	変換効率 (%)	
CA	A	16.5	4.9	比較例
CB-1	B-1	16.2	5.9	本発明
CB-2	B-2	16.3	5.7	本発明
CB-3	B-3	16.3	5.3	本発明
CB-4	B-4	16.3	5.8	本発明
CB-5	B-5	16.4	5.7	本発明
CC-1	C-1	16.2	6.9	本発明
CC-2	C-2	16.2	6.8	本発明
CC-3	C-3	16.3	6.4	本発明
CC-4	C-4	16.4	6.9	本発明
CC-5	C-5	16.3	6.7	本発明

【0107】本発明の酸化チタンを用いたセル（CB-1～CC-5）は、比較用セル（CA）に比べて変換効率が高いことがわかる。なかでも一般式（1）のR<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>が水素原子である化合物を用いたことに相当するCB-1、CB-2、CB-4、CB-5はCB-3に比べて変換効率が高い。また、大粒子を含まないセル（CB-1～CB-5）と大粒子を含むセル（CC-1～CC-5）との比較では、後者の方が変換効率が高い。

【0108】

【発明の効果】本発明の方法によって製造された酸化チタン微粒子は、色素増感光電変換素子に用いたときに、該素子の変換効率が向上する。また、本発明の色素増感光電変換素子及び光電池は、本発明の方法によって製造された酸化チタン微粒子用いているので、変換効率が向上している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す概略断面図である。

【図2】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す概略断面図である。

【図3】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す概略断面図である。

【図4】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す概略断面図である。

【図5】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す概

略断面図である。

【図6】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す概略断面図である。

【図7】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す概略断面図である。

【図8】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す概略断面図である。

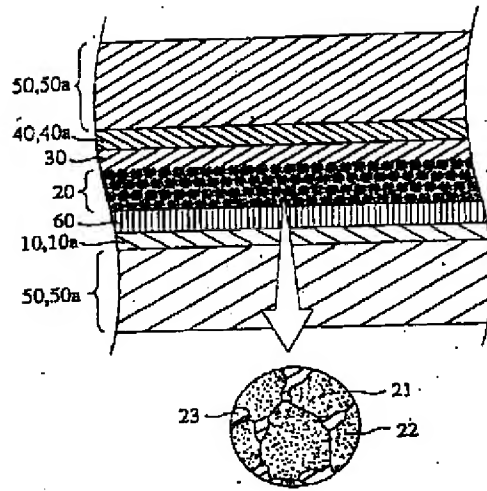
【図9】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す概略断面図である。

【図10】実施例で作成した光電変換素子の構成を示す概略断面図である。

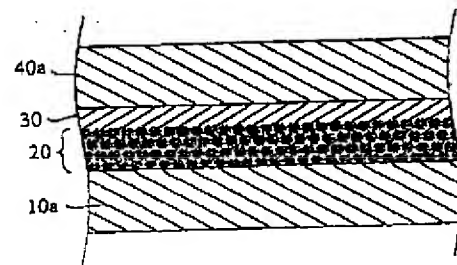
【符号の説明】

10	導電層
10a	透明導電層
11	金属リード
20	感光層
21	半導体微粒子
22	色素
23	電荷輸送材料
30	電荷輸送層
40	対極導電層
40a	透明対極導電層
50	基板
50a	透明基板
60	下塗り層

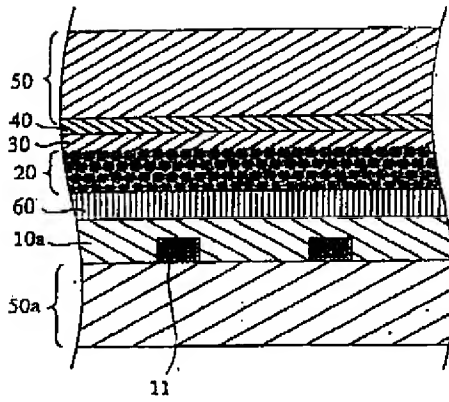
【図1】



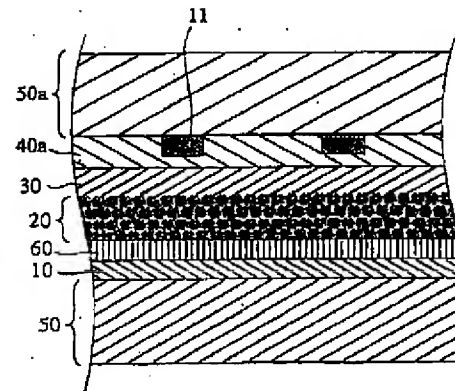
【図2】



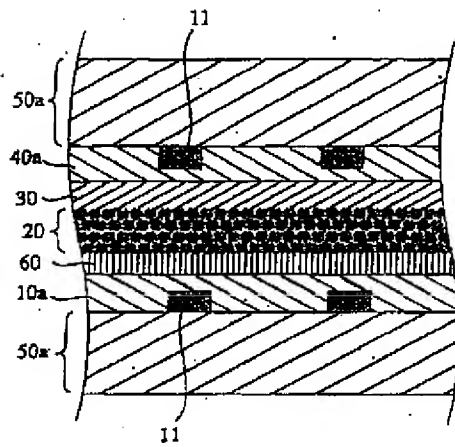
【図3】



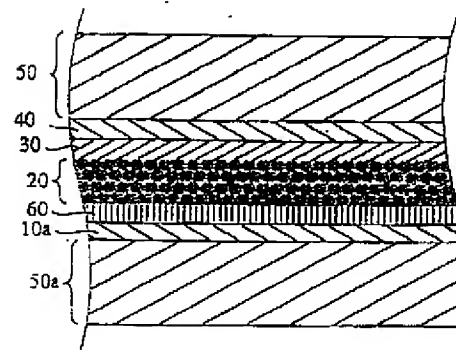
【図4】



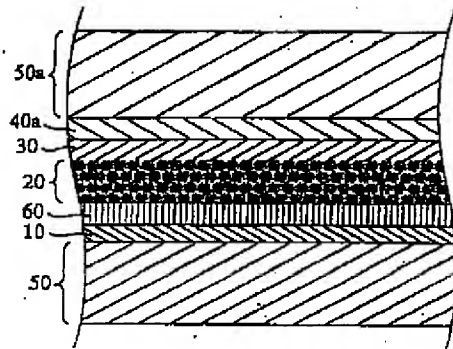
【図5】



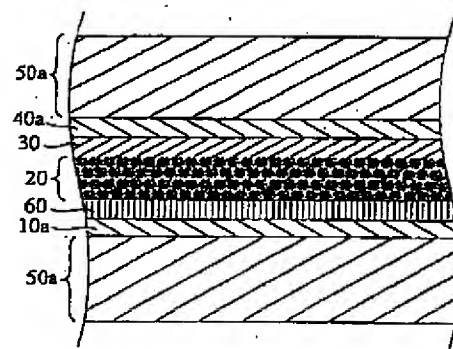
【図6】



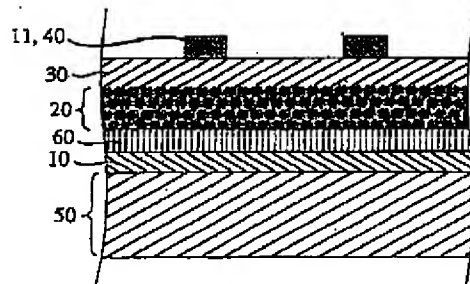
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

